

様式 6

論文目録

報告番号	甲 工 (乙 工) 工 修	第 19 号	氏 名	吉川貴士
学位論文題目		結晶粒界における変形・再結晶および予融解に関する研究		
論文の目次				
第1章 緒論				
第2章 実験方法				
第3章 銅双結晶の結晶粒界における変形および再結晶				
第4章 同一旧粒界をもち引張方向の異なる銅双結晶における活動すべり系と再結晶粒の形成との関係				
第5章 塑性変形した同一粒界をもつ銅双結晶薄膜の粒界における活動すべり系と粒界予融解との関係				
第6章 塑性変形した銅双結晶および多結晶の薄膜における粒界予融解に及ぼす不純物等の影響				
第7章 塑性変形した銅双結晶の薄膜における粒界予融解に及ぼす酸化膜の影響				
第8章 酸化膜のない塑性変形した銀双結晶における再結晶および粒界予融解に及ぼす活動すべり系の影響				
第9章 塑性変形したアルミニウムおよびニッケルの薄膜における粒界予融解				
第10章 総括				
参考論文				
主論文				
[1] Formation of Recrystallized Grains at Grain Boundaries of Copper Bicrystals Deformed in Tension, F. Inoko and T. Yoshikawa, Mat. Trans., JIM, 34(1993), 334-342.				
[2] 同一粒界を有する銅双結晶の変形と再結晶に及ぼす引張方向の影響, 吉川貴士、猪子富久治、日本金属学会誌、58(1994), 596-604.				
[3] 異なる引張方向における銀双結晶の変形と再結晶、吉川貴士、猪子富久治、日本金属学会誌、59(1995), 336-372.				
[4] 引張方向の異なる変形銀双結晶の薄膜における粒界予融解らしい現象、吉川貴士、猪子富久治、日本金属学会誌、59(1995), 471-479.				

様式 6

論文目録

報告番号	甲 工 (乙 工) 工 修	第 19 号	氏 名	吉川貴士
学位論文題目		結晶粒界における変形・再結晶および予融解に関する研究		
副論文				
[1] Nucleation of Recrystallized Grains near Boundary in Copper Bicrystals, F. Inoko, T. Hama, M. Tagami and T. Yoshikawa, Colloque de Phys., C1(1990), 525-529.				
[2] アルミニウム、銅、ニッケルおよび黄銅の薄膜における粒界の予融解らしい現象、猪子富久治、田上稔、吉川貴士、日本金属学会誌、54(1990), 493-494.				
[3] Grain Boundary Premelting in Thin Foils of Copper Bicrystals, F. Inoko, M. Tagami and T. Yoshikawa, Ultramicroscopy, 39(1991), 118-127.				
[4] 引張変形した銅双結晶の粒界における再結晶粒形成、猪子富久治、吉川貴士、日本金属学会誌、56(1992), 262-272.				
[5] Relation between Residual Strain and Premelting at Grain Boundaries in Copper Bicrystals, F. Inoko and T. Yoshikawa, Residual Stresses III, 2(1992), 881-886.				
[6] Grain Boundary Premelting in Deformed Copper Bicrystals with Same Grain Boundary and Different Tensile Directions, F. Inoko and T. Yoshikawa, Materais Science Forum, 170-172(1994), 77-82.				
[7] Deformation, Recrystallization and Premelting in Bicrystals, F. Inoko and T. Yoshikawa, Proc. of Second Int. Conf. on Grain Growth in Polycrystalline Materials, Kita-kyusyu, Japan, (1995), in press.				
[8] Grain Boundary Premelting in Plastically Deformed Bicrystals and Polycrystals of Some FCC Metals, F. Inoko, T. Yoshikawa and K. Kashihara, Proc. of Plasticity '95, Sakai, Japan, (1995), 249-252.				
[9] Relationship between Plastic Deformation and Grain Boundary Premelting in Thin Foils of Silver Bicrystals, T. Yoshikawa and F. Inoko, Proc. of Plasticity '95, Sakai, Japan, (1995), 321-324.				

論文内容要旨

報告番号	甲 工 乙 工 工 修	第 19 号	氏 名	吉川貴士
学位論文題目	結晶粒界における変形・再結晶および予融解に関する研究			
<p>内容要旨</p> <p>本論文は、特に、金属の結晶粒界に着目し、変形と再結晶との関連性を明らかにすることを第一の目的として、変形履歴を把握し、粒界近傍での局所ひずみなどの情報を解析して、ミクロからマクロにわたって系統的に調べ、吟味検討した。また、理論的に賛否両論が存在する粒界予融解現象について実測実験的に基礎的かつ系統的な知見を得ることを第二の目的として、塑性変形した種々の面心立方金属薄膜におけるひずみ誘起粒界予融解について論じたものである。</p> <p>第1章は、結晶粒界における変形挙動、再結晶および粒界予融解について概説し、本研究の背景と目的を述べている。第2章は、共通な実験方法および解析方法について述べている。第一の目的である結晶粒界近傍に形成する再結晶粒と変形との関係について、第3章、第4章および第8章で述べ、第5章から第8章において、塑性変形した金属薄膜の粒界が融点よりも低い温度で融解する現象(ひずみ誘起粒界予融解)について述べている。第3章では、比較的積層欠陥エネルギー(SFE)の低い銅における粒界近傍での変形挙動と再結晶粒の形成について同一の試料に対して光学顕微鏡から走査型および透過型電子顕微鏡を用いて系統的に調べ、これまでのマクロな領域およびミクロな領域におけるそれぞれ独立した研究結果およびアルミニウム(SFEの高い)の結果とも比較検討している。第4章は、初期の粒界(成分結晶の方位関係およびマクロな粒界構造)が等しい双結晶において、3種類の異なった引張方向を持つ試料を用いて、塑性変形による活動すべり系の相違が再結晶粒形成に及ぼす影響について検討している。第5章は、粒界構造の影響を取り除き、粒界予融解に及ぼす活動すべり系の影響について論じている。また、第4章の結果と比較検討し、変形および再結晶と粒界予融解の関連について述べている。第6章は、薄膜における粒界予融解について不純物の影響を調べ、また、融解と昇華の違いについて論じている。第7章は、薄膜試料表面を覆う酸化膜を変化させ、粒界予融解に及ぼす酸化膜の影響について述べている。第8章は、酸化膜の影響のない粒界予融解について調べ、また、積層欠陥エネルギーがかなり低い銀について、変形および再結晶の関連についても論じている。さらに、変形と再結晶および粒界予融解との関連について銅双結晶の結果(5章)と比較・検討している。第9章は、アルミニウムおよびニッケルの粒界予融解について調べ、銅および銀の粒界予融解現象(5章および8章)と比較検討している。第10章は本研究の総括である。</p>				

結晶粒界における変形・再結晶および
予融解に関する研究

1996年

吉川 貴士

結晶粒界における変形・再結晶および
予融解に関する研究

1996 年

吉 川 貴 士

目 次

第1章 緒 論	1
1.1 本研究の背景と目的	1
1.2 従来の研究	6
1.2.1 結晶粒界	6
1.2.2 粒界における変形	8
1.3 本論文の構成	13
参考文献	15
第2章 実験方法	20
2.1 双結晶材の作製	20
2.2 双結晶の引張変形	22
2.3 変形組織の観察(ミクロとマクロ組織の関連付け)	23
2.4 活動すべり系の決定	25
2.5 昇温・再結晶化および粒界予融解化	27
2.6 結晶方位の決定	28
参考文献	29
第3章 銅双結晶の粒界近傍における活動すべり系と再結晶との関係	30
3.1 緒言	30
3.2 実験方法	32
3.3 実験結果	34
3.3.1 引張変形挙動	34
3.3.2 マクロ的再結晶挙動	38
3.3.3 ミクロ的再結晶挙動	41
3.4 考察	47
3.5 結言	49
参考文献	50
第4章 同一旧粒界をもち引張方向の異なる銅双結晶における 活動すべり系と再結晶粒の形成との関係	52
4.1 緒言	52
4.2 実験方法	53
4.3 実験結果	54
4.3.1 変形挙動	54
4.3.2 再結晶挙動	62
4.4 考察	66
4.5 結言	70
参考文献	71

第5章 塑性変形した同一旧粒界をもつ銅双結晶薄膜の粒界における活動すべり系と粒界予融解との関係	72
5.1 緒言	72
5.2 実験方法	73
5.3 実験結果	74
5.3.1 粒界傾斜角 $\pi/3$ radの引張試料	74
5.3.2 粒界傾斜角 $\pi/2$ radの引張試料	77
5.3.3 粒界傾斜角0 radの引張試料	78
5.4 考察	81
5.4.1 活動すべり系と粒界予融解挙動の関係	81
5.4.2 結晶粒界における再結晶と予融解の関係	86
5.5 結言	89
参考文献	90
第6章 塑性変形した銅双結晶および多結晶の薄膜における粒界予融解に及ぼす不純物等の影響	91
6.1 緒言	91
6.2 実験方法	93
6.3 実験結果および考察	95
6.3.1 銅双結晶の粒界予融解	95
6.3.2 電解研磨液(リン酸)の影響	96
6.3.3 純度99.9999mass%および99.99mass%銅多結晶における粒界予融解	97
6.3.4 融解と昇華	101
6.3.5 粒界溝(Thermal Grooving)	105
6.4 結言	106
参考文献	107
第7章 塑性変形した銅双結晶の薄膜における粒界予融解に及ぼす酸化膜の影響	108
7.1 緒言	108
7.2 実験方法	109
7.3 実験結果	110
7.4 考察	115
7.5 結言	117
参考文献	118

第8章 酸化膜のない塑性変形した銀双結晶における再結晶および粒界予融解に及ぼす活動すべり系の影響	119
8.1 緒言	119
8.2 実験方法	121
8.3 銀双結晶試料No. 1	123
8.3.1 引張変形挙動	123
8.3.2 再結晶挙動	127
8.3.3 粒界予融解挙動	132
8.4 試料No. 2における粒界予融解挙動	137
8.5 銀の粒界における予融解と再結晶の関連についての考察	142
8.6 結言	144
参考文献	146
第9章 塑性変形した種々の金属薄膜における粒界予融解	147
9.1 緒言	147
9.2 実験方法	148
9.3 実験結果	149
9.3.1 塑性変形したアルミニウムにおける粒界予融解	149
9.3.2 塑性変形したニッケル多結晶における粒界予融解	151
9.4 考察	152
9.5 結言	158
参考文献	159
第10章 総括	160
本論文に関する掲載論文	164
謝辞	165

第 1 章 緒論

1.1 本研究の背景と目的

近年、工業材料および製品に優れた機能性を付与するため、材料の組織、構造、形態など種々の要素を制御、複合化およびハイブリッド(混成)化した材料の研究開発が盛んに行われている[1]。それらの製造行程において、冷間加工にともなう加工集合組織[2]および焼鈍による再結晶集合組織[3][4]を制御する必要がますます増大してきている。また、動的再結晶挙動[5][6]および超塑性挙動[7][8]などの高温変形における材料特性を利用して熱間加工を行い、集合組織制御などを行うことが重要になってきている。

一般に、金属、セラミックス、金属間化合物などの工業材料は、多結晶体のものが多く、それらの変形および再結晶に及ぼす結晶粒界(以下、粒界と称す)の影響は甚大である。純金属における粒界は、方位が異なる同一結晶構造の結晶同士境界で、面状の格子欠陥であり、転位網および(または)原子空孔によって形成されている[9][10]。両成分結晶の方位関係によっては、両側の原子の対応が良く、粒界のエネルギーが一般に低い対応粒界をとる場合がある[11][12]。合金、セラミックス、金属間化合物などは、粒界に第2相が形成されている場合や第2相と接している場合(異相境界)が多い。本研究の前半では、基礎的な面から、純金属、主として面心立方(FCC)金属における塑性変形および再結晶に及ぼす粒界の影響を取り扱う。

粒界が塑性変形に及ぼす影響は、上述の粒界構造にも依存するが、それ以上に両成分結晶の方位関係と負荷の仕方による両結晶の活動すべり系の種類や数(活動転位の種類や数)、それらのすべり量、粒界における弾性的・塑性的ひずみの適合性および応力伝達係数などの因子で決まる粒界近傍での付加的すべり系の活動などが重要である[13]-[17]。特に、粒界におけるこの付加的すべり系の活動は、焼鈍において再結晶粒が粒界に優先して形成する[18]-[20]ことにつながると考えている。

一方、変形・再結晶に関するこれまでの研究は、変形集合組織および再結晶集

合組織をX線法[21]-[23]などで求め、両者の比較による変形と再結晶の因果関係を論じたものが多い[3][4][24]-[27]。これらの集合組織は、方位強度の平均的な値を示し、材料の機能性との関連付けを行うには重要な因子である。しかしながら、再結晶粒は変形帯や粒界などの局所変形領域において生じるので、この変形集合組織ではそれらの領域が特定できない。そのため、例えば、「純鉄多結晶板や極軟鋼板の冷延・再結晶化においては $\{111\}\langle 110 \rangle$ あるいは $\{111\}\langle 112 \rangle$ などの主成分をもつことが多い[28][29]。」というように、再結晶粒の形成機構についてまで言及できない。これは、変形および再結晶集合組織のみの観点からでは、再結晶粒の発生がどのような変形領域で生じるのか、変形領域と再結晶粒の方位がどのような関係をもつのかなどの再結晶粒形成機構を解明するための十分な情報が得られないことを示している。そこで、単結晶および多結晶を用いて変形帯や粒界近傍の変形後の方位と再結晶粒の方位を測定し、両者の関連から再結晶粒の形成機構が論じられている。例えば、その主なものを次に挙げる[30]。

- (1) 最初にBeckとSperry[18]によって、その後、Baily[31][32]によって観察されたひずみ誘起粒界移動(Strain Induced Boundary Migration:SIBM)機構
- (2) Hu[33]によって提案され、Fujita[34]によって観察された亜結晶粒の合体機構。
- (3) BurkeとTurnbull[35]による再結晶に応用した古典揺動理論(Classical Fluctuation Theory)
- (4) Cahn[36]とCottrell[37]によって提案されたポリゴニゼーションした亜結晶粒の成長の機構
- (5) BurgersとVerbraak[38]によって本来提案されたマルテンサイト機構、すなわち反ローランド変態

しかしながら、現在、再結晶粒形成機構はこれら5つの機構の一つ、あるいは、複数の機構によると考えられており、まだ、再結晶粒形成機構について明確に解明されているわけではない。例えば、BeckとSperryは1950年に上記の(1)説[18]を唱えているが、同じ年に、形成した再結晶粒の方位が変形マトリックスの方位の $\langle 111 \rangle$ 軸まわりに 40° の回転関係を有することも報告している[39]。このような変形マトリックスと $\langle 111 \rangle$ 軸回転した方位関係を有する再結晶粒の形成については、その他にも、(2)説を唱えたHu[39]やLücke[40]などによって数多く報告

されている[41]-[44]。しかしながら、(1)説もまた、今なお多く支持されている[45]-[47]。また、BeileyとHirth[48]は強加工した銀において、バルク材で焼鈍した場合は核生成による再結晶粒が生じるが、薄膜で透過型電子顕微鏡(TEM)内で焼鈍した場合は亜結晶粒の形成と成長が生じると報告している。すなわち、実験条件によって得られる再結晶粒が異なる可能性があることを示した。さらに、InokutiとDoherty[45]は、再結晶粒はSIBM機構によって形成するという報告とともに、変形中には存在しない方位をもった再結晶粒の形成も観察し、材料や変形モード<注1>が異なれば、再結晶粒形成機構が異なるかも知れないことをほのめかしている。

このように、再結晶粒形成機構については、未だ明確に解明されておらず、これらの形成機構の妥当性を調べるためには、金属の結晶構造、初期方位、変形履歴に対応する活動すべり系などの再結晶粒形成機構に及ぼすとみられる諸因子を把握した系統的な研究、さらに、ミクロ的およびマクロ的観察によって得られた結果の関連性などについて検討した総合的な研究が不可欠である。この点で、粒界近傍の変形と再結晶粒に着目した研究が猪子ら[44][47][49]-[51]によって行われ始めているが、主として、アルミニウム双結晶についての報告である。同じFCC金属においても積層欠陥エネルギーの比較的大きいアルミニウムおよびニッケルに対して、積層欠陥エネルギーの低い銀や銅合金においては、変形集合組織が大きく異なり[52]-[54]、転位の回復・再結晶挙動も異なることが予想される。

そこで、本研究では、特に、粒界近傍に着目し、積層欠陥エネルギーの異なる銅や銀の双結晶を作製し、主として変形と再結晶の関連について系統的に調べる。すなわち、双結晶における両成分結晶の方位を予め測定することにより、シュミット因子、主すべり系などの諸因子を制御し、変形履歴を把握して、粒界近傍での局所ひずみなどの情報を解析し、ミクロからマクロにわたって系統的に再結晶粒の形成との関連について調べることを第一の目的とする。

<注1> 変形モードには塑性変形的手段(例えば、圧延、引張、圧縮など)および変形方位(例えば、圧延面が $\{111\}$ と $\{112\}$ において得られる再結晶粒の方位は異なる)などを含んでいる。

ところで、我々は粒界における再結晶粒形成過程を調べるため、塑性変形した銅双結晶の薄膜試料をTEM内で昇温その場観察中に、粒界がバルク材の融点の約半分という極端に低い温度で融解すること(Grain Boundary Premelting[55]〈注2〉)を見つけた[56]。

一般の融解は結晶質(固相)より長範囲不規則構造である液相への変態である。そのため、粒界近傍は結晶粒内よりも原子の配列がより不規則であるので、結晶粒内よりもより低い温度で容易に融解が生じるかも知れない。すなわち、十分に原子の配列が規則的な結晶質材に対しての融点 T_m よりも、より低い温度 T_m で不規則材は融解が生じるかもしれない[55]。

結晶粒界におけるバルク材の融点より低い温度での融解は、Chaudronら[57]によってアルミニウムおよびすずについて報告された。これらの結果は興味深いものであるが、彼らの結果は、結晶の不規則化による融解ではなく、別の因子(不純物)の影響のようであり、それらの結果は、当時の実験における課題である[55]とされている。これに対して、ClusiusとStavely[58]は、粒界融解温度は融点に比べて熱量計の誤差以内である、と報告している。近年、HsiehとBalluffi[59]は、多結晶アルミニウムのTEMによるその場観察において、粒界が融解したことを示す結晶粒界転位(GBD)芯の非局在化が $T_m = 0.96T_m$ まで観察されず、融解のきざしが $0.999T_m$ の温度まで確認できなかったことを報告している。しかしながら、彼らも粒界三重点においては融点直下ではあるが、予融解現象を観察[60]している。また、測定[61]および分子動力学による自由エネルギーの計算[62]では低角度($\theta < 15^\circ$)の双結晶において粒界部の液体への遷移は生じないと報告している。また、KikuchiとCahn[63]は約 $0.5T_m$ において高温構造と低温構造の遷移が生じ、その不規則化は $[-\ln(T_m - T)]$ として温度の上昇とともに確実に進行するが、完全な粒界の融解はバルクの融点において突然的に生じるという計算結果を報告している。

〈注2〉 粒界予融解(Grain Boundary Premelting)とは、粒界(原子配列の不規則な部分)が結晶粒内(規則的な領域)よりも低い温度において融解する現象を示す。

これらの結果に反して、シミュレーションによるものでは、粒界予融解を示す報告がいくつかある[64]-[66]。Deymierらは二次元および三次元分子動力学において $\Sigma 7$ [64]および $\Sigma 13$ 傾角粒界[65]について研究するため Lennard-Jonesポテンシャルを使った。その結果、約 $0.8T_m$ という低い温度で粒界が液相のような高い不規則化を示した。Nguyenら[66]もアルミニウムについてMorseポテンシャルを用いて対称 $\Sigma 5$ 傾角粒界について研究し、約 $0.7T_m$ における完全粒界融解が現れることを示している。

一方、粒界の予融解現象についての実測実験による研究は非常に少なく(アルミニウム[57][58]、ビスマス[67]、すず[57]、金[68])、特に、立方晶であるアルミニウムおよび金における粒界予融解現象は否定されている[57][58][68]。

以上のように、粒界の予融解挙動については理論的にも実験的にも充分解明されていないのが現状である。

ところで、上述した従来の予融解現象についての報告は全て粒界の不規則構造因子のみを考慮したものである。しかしながら、本論文において取り扱う予融解現象は、4種類の最密構造である面心立方(FCC)金属(アルミニウム、銅、銀、ニッケル)において、もともと不規則な構造の粒界に対して、さらに、塑性ひずみ(転位および空孔)を導入した粒界におけるものである。すなわち、多数の格子欠陥によって誘起された低温における粒界予融解(ひずみ誘起粒界予融解)である。しかしながら、この問題を分子動力学などを用いてシミュレーションすることは、今のところ不可能といわれている[69]。

そこで、本研究の後半では、塑性変形した銅および銀双結晶などを用いて、実験的にひずみ誘起粒界予融解についての基礎的かつ系統的な知見を得ることを第二の目的とする。

さらに、粒界近傍での変形、再結晶および粒界予融解の関連性についても系統的に調べ、動的再結晶、超塑性、クリープ変形などの高温挙動に対する理解を深め、さらに、実用材料の改善および未来材料の開発の基礎となることを目的とする。

1.2 従来の研究

ここで、結晶粒界における変形と再結晶および粒界予融解との関連を調べるにあたって、結晶粒界(粒界構造)および粒界における変形について、従来の研究を概観する。

1.2.1 結晶粒界

材料の構造因子の一つに結晶界面構造がある。一般に、界面を挟む2つの結晶粒の種類が同じで、結晶構造も格子定数も等しい場合、その界面を結晶粒界(以下、粒界と略す)と称し、結晶構造や化学組成が異なる場合、異相境界と称す。

粒界における原子配列について、RosenheinとHumphreyは結晶性が乱れて非晶質の層になっている(非晶質説)と唱えた[70]。この説はその後、「数原子層の厚さの液体」というように形を変えて繰り返し提唱されている。一方、そのような層は存在せず、粒界で一原子面だけが乱れていて、結晶方位の相互関係によっては原子が規則性を持つ(遷移層説)という考えがHargreavesとHills[71]によって提唱され、粒界の厚さに関する論争が行われた。その後、次第に遷移層説が主流になったが、実験的解析手段が乏しく、微少不純物の影響などが強いと、依然として両説が支持された。1948年にMottがクリープ粒界すべりを説明するために、提唱した島モデル[72]は今でもその概念が生かされている。これは粒界を均一なものではなく、二重構造をもつものとしてとらえたもので、原子の整合性の良い領域(島:good fit island)が整合性の悪い乱れた領域(海:bad fit region)に囲まれていて、海の部分は容易にすべり変形するが、島の部分は一旦溶解しないと変形しないものと考えた。このモデルはクリープ粒界すべりについて説明することには成功したが、粒界物性を定量的に説明するには難がある。しかしながら、粒界を不均質なものとしてとらえたものであり、その後、多くの粒界モデルにそれぞれ異なった形で用いられている。

また、Braggら[73]によって行われた泡モデルの実験[73]-[75]は解析手段の乏

しい時代において大きく貢献した。しかしながら、この泡モデルは2次元であるということと、静止状態では原子の熱揺動(Thermal fluctuation)をもたないという欠点があった。そのため、熱平衡に近い状態の粒界を観察することが至難であり、大傾角粒界の構造について実際の粒界は、泡モデルのものよりももっと規則性の良い原子配列をしていると考えられる。

その後、転位論[76]-[79]の発達により、小傾角粒界は転位の網目から成り立っていることが示された。また、大傾角粒界に対しても転位網で説明しようと種々の提案[9][10][80]-[82]がなされた。小傾角粒界については転位網として説明できることは、揺るぎ無い事実と考えられているが、大傾角粒界については転位芯が重なり合っていて、小傾角粒界のように単純に足すだけでは不十分であり、転位芯という不明瞭な部分を解析しなければならないため、規則粒界においてもエネルギーの低い状態にならない、などの問題が生じた。そこで、Friedelら[83]は転位網を考えず、直接粒界の原子配列を考えて、エネルギー計算を行ったが、原子の位置を固定するなどの仮定が問題とされている。原子配列については規則配列のみを考慮しても数多くあり、また、実際の結晶粒界では不純物の偏析など非常に複雑になり、粒界構造の原子配列について不明な点が多かった。

しかしながら、近年は各種顕微鏡の発達により、粒界構造を直接観察できるようになった。例えば、電界イオン顕微鏡(FIM)により $\Sigma 7$ 対応粒界<注3>が観察され[84]、 $\Sigma 5 \langle 100 \rangle$ ねじり粒界については粒界転位(らせん転位)の網目が透過(TEM)観察された[85][86]。また、超高分解能電子顕微鏡の発達は、金属、半導体、セラミックスなどの粒界の原子構造を直接明らかにしている[87]-[90]。

これらの結果、現在、異相境界については(1):界面の層が厚くて、両側の結晶構造の影響が及ばない領域となっている場合、(2):界面の層が薄くて、両側の結

<注3> 粒界上にある原子が両側の結晶粒の格子点に一致(共有)したかたちになっていて、厚さゼロの粒界と定義できる。また、 Σ の値は、両結晶の格子を重ね合わせたとき、結晶の格子点に対する一致(対応)する格子点の割合($1/\Sigma$)を示す。

晶の周期的構造が界面内部の原子の位置を決めてしまっている場合、(3):母相内に線上の格子欠陥が並んで網目を形成しているだけで、網目の間は歪んでいるが、母相は続いており、いわば、厚みがゼロの界面となっている場合(小傾角粒界など)とに大別できるとされている[91]。しかしながら、結晶構造の等しい結晶粒界においては上記(1)の状態を示すことはほとんどない。

1.2.2 粒界における変形

多結晶における粒界が機械的強化特性に及ぼす影響は、大きく分けて次の2つの効果によるとみなされている。第1は、すべりは一様に発生せず、比較的広い間隔をおいたすべり面に集中して生じるため、粒界において応力集中が生じ、その反作用ですべり系が妨げられることによる。第2は、おのおの方位の異なる結晶粒が粒界を介して接していて、それぞれの結晶粒が独立して変形できず、互いに拘束するため、塑性変形が妨げらることによる。

第1の粒界における応力集中による強化の効果について、Hall[92]とPetch[93]は降伏応力(σ)と結晶粒の大きさとの間に次の関係式が成り立つことを実験的に示した。

$$\sigma = \sigma_0 + k d^{-1/2} \quad (1.1)$$

ここで σ_0 および k は結晶粒径に関係しない応力および定数であり、 d は平均粒径である。この式は、 σ_0 の値が粒内におけるすべり抵抗を、また、 k の値が粒界の変形に対する障害的な値を示している。式(1.1)は、一応、Petch[93]によって転位論的に解析されているが、実際の降伏点の挙動を考えると単純すぎる感がある。

次に、第2の効果についてみると、一般に金属は弾性異方性をもっているため、図1-1に示す双結晶を弾性変形した場合、粒界において結晶AとBの弾性ひずみ成分の間で、弾性ひずみの適合性の条件式(1.2)が成り立つ必要がある。

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_{xx}^A &= \varepsilon_{xx}^B \\ \varepsilon_{zz}^A &= \varepsilon_{zz}^B \\ \gamma_{xz}^A &= \gamma_{xz}^B \end{aligned} \right\} \quad (1.2)$$

ここで、 ε_{xx}^A および γ_{xz}^A は、それぞれ結晶AにおけるX軸に垂直な面に対するX軸方向のひずみおよびZ軸方向のせん断ひずみを表す。

その結果、結晶AおよびBに粒界近傍で弾性ひずみの適合性による局所応力が生じる[94]-[98]。例えば、HookとHirth[94]-[96]は、Fe-3%Siの等軸<注4>および非等軸双結晶を用いて、詳細に調べた結果、局所応力が主すべり系の活動に先立って粒界近傍において付加的すべりを生じさせることを報告している。このように弾性ひずみの適合性から、粒界近傍で発生する局所応力は主すべり系やその

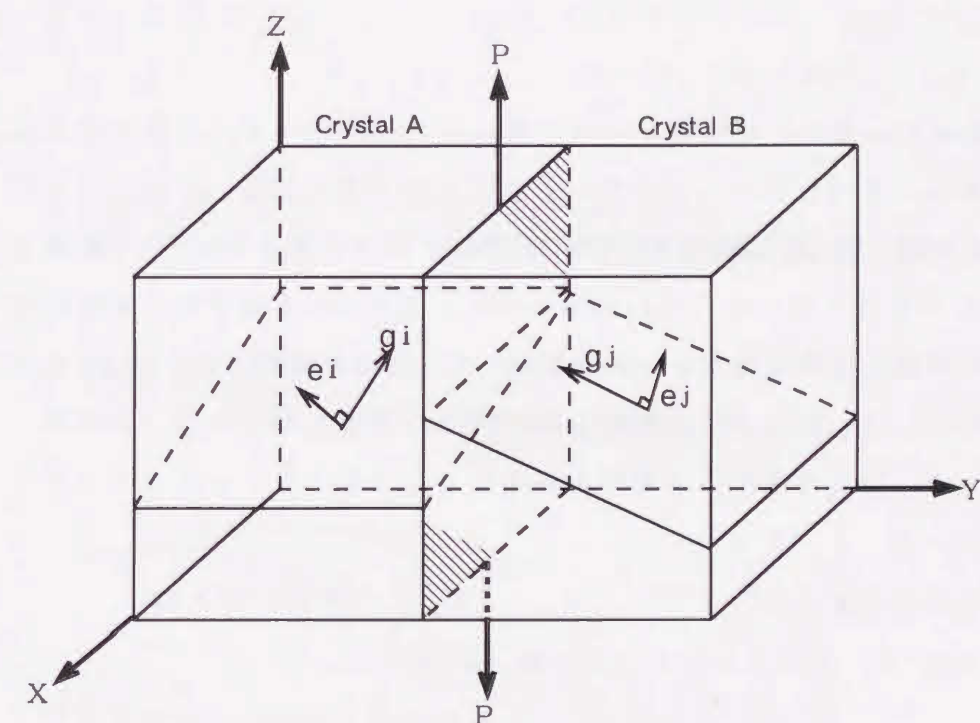


図1-1 双結晶のすべり系における単位ベクトルの模式図

<注4> 双結晶の成分結晶AおよびBにおいて引張または圧縮の軸方向の方位が等しいこと。

他のすべり系に対して、すべり活動を促進したり、抑制したりする働きをする。

これらの結果、弾性的異方性の大きな金属における塑性変形を考える場合には、シュミット因子で決定される主すべり系や2次すべり系はもちろん、隣接結晶間の弾性的ひずみの適合性から生じる局所応力による付加的すべりも考慮する必要がある。

一方、塑性変形においては x , y , z 軸方向の伸長および収縮、さらに、これら軸間の3つの角度変化の6成分により与えられるが、体積一定の条件により、独立な成分は5つである。したがって、粒界において割れや粒界すべりが生じないならば、塑性ひずみの適合性

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_{xx}^A &= \varepsilon_{xx}^B \\ \varepsilon_{zz}^A &= \varepsilon_{zz}^B \\ \gamma_{xz}^A &= \gamma_{xz}^B \end{aligned} \right\} \quad (1.3)$$

を満足しなければならない。そのためには一般に5つの独立なすべり系が活動しなければならない。

また、図1-1において、もし結晶Aがすべり系 i で小さい量 S_i だけせん断するならば、このすべりのひずみ成分はLinear-modelでは S_i に比例する。すべり系 i がすべり面に垂直な単位法線ベクトル \mathbf{e}_i とすべり方向の単位ベクトル \mathbf{g}_i によって定義されるならば、粒界面で重要な上記の三つのひずみ成分は

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_{xx} &= S_i (\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{X})(\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{X}) \\ \varepsilon_{zz} &= S_i (\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{Z})(\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{Z}) \\ \gamma_{xz} &= S_i [(\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{X})(\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{Z}) + (\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{Z})(\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{X})] / 2 \end{aligned} \right\} \quad (1.4)$$

である。ここで \mathbf{X} および \mathbf{Z} は座標系 (X , Y , Z) に相当する単位ベクトルである。塑性変形によって双結晶の粒界が割れや粒界すべりを起こさないならば、塑性ひずみの適合性の式(1.3)を満足しなければならない[99]-[102]。双結晶の両主すべり系の間で式(1.3)を満足するような場合、粒界近傍において付加的すべり系の活動が少なくても良い。しかしながら、両主すべり系の間で式(1.3)を満足

しても、2次すべり系の間で満足しない場合もある。また、式(1.3)はマクロ的ひずみに対する関係式であり、すべり帯オーダーのミクロ的非適合性が存在[100]し、その結果、式(1.3)を満足している双結晶においても粒界近傍で付加的すべり系が活動することがある[95]。

さらに、一方の成分結晶の変形が粒界を介して隣接結晶に伝達される場合の難易度を表す量として、LivingstonとChalmers[99]によって導入された応力伝達係数(N_{ij} 値)がある。これは図1-1に示すように、成分結晶Aにおいてすべり面の単位法線ベクトル \mathbf{e}_i およびすべり方向の単位ベクトル \mathbf{g}_i をもつすべり系 i の転位が結晶粒界に集積し、このすべり系のすべり面とその方向に純せん断応力 P_i が作用していると考えて、成分結晶Bにおけるすべり系 j (\mathbf{e}_j および \mathbf{g}_j をもつ)に作用するせん断応力 P_j は

$$\begin{aligned} P_j &= P_i N_{ij} \\ &= P_i \{ (\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j)(\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}_j) + (\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{g}_j)(\mathbf{e}_j \cdot \mathbf{g}_i) \} \quad (1.5) \end{aligned}$$

で与えられる。ここで種々のベクトルは単位ベクトルである。この値(N_{ij})が1.0に近いほどせん断応力 P_i は隣接結晶のすべり系に伝達されやすく、したがって、すべりを起こさせやすいとみなせる。

また、変形の進行にともない、結晶回転が生じる[103]。単結晶における結晶の回転についてSchmidとBoas[103]は、引張軸とすべり方向とのなす角 λ_0 が引張ひずみ ε によって λ になるときの関係式を次のように表した。

$$\sin \lambda_0 / \sin \lambda = 1 + \varepsilon \quad (1.6)$$

ひずみあたりの回転の割合 ω は

$$\omega = \Delta \lambda / \Delta \varepsilon = \tan \lambda \quad (1.7)$$

で与えられ、双結晶の成分結晶間において結晶回転の割合に差が生じる場合($\omega_A \neq \omega_B$)、ひずみの非適合性が存在する[100][104]。その結果、粒界近傍に局所応

力を生じさせる。事実、弾性および塑性ひずみ適合性がともにほぼ満足していながら、見かけのシュミット因子がゼロに近いすべり系が、粒界に沿って活動することが報告されている[105][106]。

その他、イメージ応力[107]-[110]<注5>や両成分結晶間の主すべり系のシュミット因子の値が大きいときに顕著な効果を示す変形にともなう転位壁の形成[111]なども考えられる。

<注5> イメージ応力が変形応力に対してどれだけ影響を及ぼしているかは、まだ、定量的に求められていない。

1.3 本論文の構成

本論文は全10章により構成される。

第2章では、共通な実験方法および解析方法について述べる。

結晶粒界近傍に形成する再結晶粒と変形との関係について第3章、第4章および第8章において述べ、第5章以下において、塑性変形した金属薄膜の粒界が融点よりも低い温度で融解する現象(ひずみ誘起粒界予融解)について述べる。

第3章では、比較的積層欠陥エネルギー(SFE)の低い銅(アルミニウムの約1/5)の双結晶における粒界近傍での変形挙動と再結晶粒の形成について、光学顕微鏡から走査型および透過型電子顕微鏡を用い、ミクロな領域からマクロな領域にわたって詳細に調べるとともに、アルミニウム(SFEの高い)の結果とも比較・検討する。

第4章では、初期の粒界(成分結晶の方位関係およびマクロな粒界構造)が等しい双結晶において、3種類の異なった引張方向を持つ試料を用いて、塑性変形による活動すべり系の相違が再結晶粒形成に及ぼす影響について述べる。

第5章では、粒界構造の影響を取り除く目的で、単一銅双結晶から引張方向の異なる引張試料を作製し、粒界予融解に及ぼす活動すべり系の影響について調べた。また、4章の結果と比較・検討し、変形および再結晶と粒界予融解の関連について述べる。

第6章では、塑性変形した銅の双結晶および多結晶の薄膜における粒界予融解について不純物の影響を調べる。また、銅、7-3黄銅および亜鉛を用いて、融解と昇華の違いなどについて調べる。

第7章では、塑性変形した単一の銅双結晶試料から取り出した複数の薄膜試片に対して、試片の表面を覆う酸化膜を変化させ、粒界予融解に及ぼす酸化膜の影響について述べる。

第8章では、酸化膜が大気中で融点の半分以上の温度(463K)において酸素と銀に分解する銀の双結晶試料を用い、酸化膜の影響のない粒界予融解について調べる。また、積層欠陥エネルギーがかなり低い(アルミニウムの約1/15)銀について第5章と同様の手法により、変形および再結晶の関連についても調べ、酸化膜の

影響のない変形と再結晶および粒界予融解との関連について求め、その結果を銅双結晶の結果(5章)と比較・検討する。

第9章では、アルミニウムおよびニッケルの粒界予融解について調べ、銅および銀の粒界予融解現象(5章および8章)と比較検討する。

第10章は総括であり、本研究で得られた結果を要約した。

参考文献

- [1] 新素材ハンドブック編集委員編：新素材ハンドブック，丸善(1984)，1.
- [2] T. L. Richards : Progress in Metal Physics, (1949), 281.
- [3] H. Hu and P. A. Beck : Trans. AIME, 188(1950), 1214.
- [4] J. Grewen and J. Huber : Recrystallization of Metallic Materials, ed. F. Haessner, Dr. Riederer-Verlag GmbH,(1978), 111.
- [5] D. Hardwick and W. J. Mc. Tegart : J. Inst. Metal, 90(1962), 17.
- [6] M. G. Lozinsky and I. S. Simeonova : Acta Met., 7(1959), 709.
- [7] J. Wadsworth and O. D. Sherby : Prog. Mater. Sci., 25(1980), 35.
- [8] A. K. Ghosh and C. H. Hamilton : Metal. Trans., 13A(1982), 733.
- [9] W. T. Read and W. Shockley : Phys. Rev., 78(1950), 275.
- [10] B. Chalmers : Progress in Metal Physics, 3(1952), 293.
- [11] W. Bollmann : Crystal Defects and Crystalline Interfaces, Springer Verlag, (1970), 1.
- [12] A. P. Sutton and R. W. Balluffi : Acta Met., 35(1987), 2177.
- [13] J. D. Livingston and B. Chalmers : Acta Met., 5(1957), 322.
- [14] J. J. Hauser and B. Chalmers : Acta Met., 9(1961), 802.
- [15] J. P. Hirth : Met. Trans., 3(1972), 3047.
- [16] 猪子富久治 : 軽金属学会誌 , 30(1980), 512.
- [17] 猪子富久治 : 日本金属学会会報 , 31(1992), 123.
- [18] P. A. Beck and P. R. Sperry : J. Appl. Phys., 21(1950), 150.
- [19] R. A. Vandermeer and P. Gordon : Trans. Met. Soc. AIME, 215(1959), 577.
- [20] H. W. F. Heller, C. A. Verbraak and B. H. Kolster : Acta Met., 32(1984), 1395.
- [21] B. F. Decker, E. T. Asp and D. Harker : J. Appl. Phys., 19(1948), 388.
- [22] M. Field and M. E. Merchant : J. Appl. Phys., 20(1949), 741.
- [23] L. G. Schulz : J. Appl. Phys., 20(1949), 1030.
- [24] H. Hu : Acta Met., 8(1960), 124.
- [25] J. F. Butler and H. Hu : Met. Sci. Eng., A111(1989), 95.
- [26] I. L. Dillamore and W. T. Roberts : Acta Met., 12(1964), 281.

- [27] 長島 晋一 : 集合組織、丸善, (1984), 1.
- [28] 西山善次、山本政一 : 日本金属学会誌, 12(1948), 5.
- [29] W. C. Leslie : Trans. Met. Soc. AIME, 221(1961), 752.
- [30] J. Grewen and J. Huber : Recrystallization of Metallic Materials,
ed. F. Haessner, Dr. Riederer-Verlag GmbH, (1978), 40.
- [31] J. E. Bailey and P. B. Hirsch : Proc. Roy. Soc., 267A(1962), 11.
- [32] J. E. Bailey : Electron Microscopy and Strength of Crystals, eds.
Thomas and Washborn, Interscience, (1963), 535.
- [33] H. Hu : Trans. Met. Soc. AIME, 224(1962), 75.
- [34] H. Fujita : J. Phys. Japan, 16(1961), 397.
- [35] J. E. Burke and D. Turnbull : Progress in Metal Physics, 3(1952), 220.
- [36] R. W. Cahn : Proc. Phys. Soc., 60(1950), 323.
- [37] A. H. Cottrell : Progress in Metal Physics, 4(1953), 255.
- [38] C. A. Verbraak and W. G. Burgers : Acta Met., 5(1957), 765.
- [39] P. A. Beck, P. R. Sperry and H. Hu : J. Appl. Phys., 21(1950), 420.
- [40] M. Senna and K. Lücke : Z. Metallk., 67(1976), 11.
- [41] C. S. Barrett : Trans. AIME, 137(1950), 128.
- [42] P. A. Beck : J. Metals, 4(1952), 979.
- [43] B. Liebman, K. Lücke and G. Massing : Z. Metallk., 47(1956), 57.
- [44] F. Inoko and T. Fujita : Trans. JIM, 27(1986), 435.
- [45] Y. Inokuti and R. D. Doherty : Texture Crys. Solids, 2(1976), 143.
- [46] C. Harting and M. F. Kniepmeier : Acta Met., 33(1985), 743.
- [47] 猪子富久治, 小林実, 川口史朗 : 日本金属学会誌, 51(1987), 1108.
- [48] J. E. Bailey and P. B. Hirsch : Phil. Mag., 5(1960), 485. 267A(1962), 11.
- [49] F. Inoko : Proc. 7th RISO Inter. Symp., Roskilde, (1986), 373.
- [50] F. Inoko and G. Mima : Scripta Met., 21(1987), 1039.
- [51] F. Inoko, T. Fujita and K. Akizono : Scripta Met., 21(1987), 1339.
- [52] H. Hu, P. R. Sperry and P. A. Beck : Trans. AIME, 194(1952), 76.
- [53] S. R. Goodman and H. Hu : Trans. AIME, 230(1964), 1413.
- [54] H. Hu and R. S. Cline : J. Appl. Phys., 32(1961), 760.
- [55] A. R. Ubbelohde : The Molten State of Matter, John Wiley & Sons, (1978), 309.
- [56] 猪子富久治, 田上稔, 吉川貴士 : 日本金属学会誌, 54(1990), 493.
- [57] G. Chaudron, P. Lacombe, and N. Yannacquis : C. R. Acad. Sci., Paris, 226(1948), 1372.
- [58] K. Clusius and L. A. K. Staveland : Z. Phys. Chem., 49B(1941), 1.
- [59] T. E. Hsieh and R. W. Balluffi : Acta Met., 37(1989), 1637.
- [60] R. W. Balluffi and T. E. Hsieh : J. de Physique Colloque, c5(1988), 337.
- [61] T. Watanabe, S. I. Kimura and S. Karashima : Phil. Mag., 49(1984), 845.
- [62] J. Q. Broughton and G. H. Gilmer : Phys. Rev. Lett., 56(1986), 2692.
- [63] R. Kikuchi and J. W. Cahn : Phys. Rev., B21(1980), 1893.
- [64] P. Deymier, A. Taiwo and G. Kalonji : Acta Met., 35(1987), 2719.
- [65] P. Deymier and G. Kabni : Proc. Int. Conf. Internal Surfaces, JIMS-4, Minakami, (1985).
- [66] T. Nguyen, P. S. Ho, T. Kwok, C. Nitta and S. Yip : Phys. Rev. Lett., 57(1986), 1919.
- [67] M. E. Gricksman and C. L. Vold : Acta Met., 15(1967), 1409.
- [68] S. E. Babcock and R. W. Balluffi : Acta Met., 37(1989), 2357.
- [69] 北川 浩 : The Fifth International Symposium on Plasticity and Its Current Applications,
Sakai, Japan, (1995), 私信.
- [70] W. Rosenheim and J. C. W. Humphrey : J. Iron Steel Inst., 87(1913), 219.
- [71] F. Hargreaves and R. J. Hills : J. Inst. Metals, 41(1929), 257.
- [72] N. F. Mott : Proc. Phys. Soc., 60(1948), 391.
- [73] L. Bragg : J. Sci. Instrum., 19(1942), 148.
- [74] W. M. Lomer and J. F. Nye : Proc. Roy. Soc., A 21(1952), 576.
- [75] E. Fukushima and A. Ookawa : J. Phys. Soc. Japan, 8(1953), 609.
- [76] E. Orowan : Z. Phys., 89(1934), 634.
- [77] M. Polanyi : ibid., 660.
- [78] G. I. Taylor : Proc. Roy. Soc., A145(1934), 362.
- [79] F. R. N. Nabarro : Theory of Crystal Dislocations, Dover Pub. Inc., (1967), 1.
- [80] W. Smoluchowski : Phys. Rev., 87(1952), 482.
- [81] A. H. Cottrell : Dislocations and Plastic Flow in Crystals, Oxford, Clarendon Press, (1953), 32.
- [82] J. C. M. Li : J. Appl. Phys., 32(1961), 525.

- [83] J. Friedel, B. D. Cullity and C. Crussard : *Acta Met.*, 1(1953), 79.
- [84] R. Morgan and B. Ralph : *Acta Met.*, 15(1967), 341.
- [85] T. Schober and R. W. Balluffi : *Phil. Mag.*, 21(1970), 109.
- [86] J. Levy : *Phys. Stat. Sol.*, 31(1969), 193.
- [87] H. Ichinose, Y. Ishida, T. Furuta and T. Sakaki : *J. Electron Microscopy*, 36(1987), 82.
- [88] Y. Ikuhara, H. Kurishita and H. Yoshinaga : *Proc. 2nd Int. Conf. on Interfaces in Polymer, Ceramic and Metal Matrix Composites*, Elsevier Sci. Pub. Comp., (1988), 673.
- [89] 牧正志 : 日本金属学会会報, 27(1988), 624.
- [90] Y. Ishida, H. Ichinose and Y. Inomata : *Ultramicroscopy*, 30(1989), 13.
- [91] 石田洋一、市野瀬英喜 : 日本金属学会会報, 31(1992), 94.
- [92] E. O. Hall : *Proc. Phys. Soc.*, B64(1951), 747.
- [93] N. J. Petch : *Progress in Metals Physics*, 5(1954), 1.
- [94] R. E. Hook and J. P. Hirth : *Acta Met.*, 15(1967), 535.
- [95] R. E. Hook and J. P. Hirth : *Acta Met.*, 15(1967), 1099.
- [96] R. E. Hook and J. P. Hirth : *Trans. JIM*, 9(1968) suppl., 78.
- [97] T. W. Chou and J. P. Hirth : *J. Comp. Mater.*, 4(1970), 102.
- [98] 有光隆 : 大阪大学博士学位論文, (1989), 105.
- [99] J. D. Livingston and B. Chalmers : *Acta Met.*, 5(1957), 322.
- [100] J. J. Hauser and B. Chalmers : *Acta Met.*, 9(1961), 802.
- [101] G. W. Groves and A. Kelly : *Phil. Mag.*, 8(1963), 877.
- [102] U. F. Kocks : *Proc. Roy. Soc.*, A162(1937), 120.
- [103] E. Schmid and W. Boas : *Plasticity of Crystals*, F. A. Hughes & C Co. LTD, (1950), 192.
- [104] 猪子富久治, 山地広, 秋園幸一, 美馬源次郎 : 日本金属学会誌, 39(1974), 467.
- [105] 美馬源次郎, 猪子富久治, 安宅健 : 日本金属学会誌 : 42(1978), 887.
- [106] 美馬源次郎, 猪子富久治, 安宅健 : 日本金属学会誌 : 43(1979), 531.
- [107] J. S. Koehler : *Phys. Rev.*, 60(1941), 397.
- [108] J. D. Eshelby : *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 244A(1951), 87.
- [109] A. K. Head : *Phil. Mag.*, 44(1953), 92.

- [110] J. P. Hirth and J. Lothe : *Theory of Dislocations*, McGraw-Hill, (1968), 82.

- [111] J. C. M. Li : *Electron Microscopy and Strength of Crystals*, eds. G. Thomas and J. Washburn, Interscience, (1963), 713.

第2章 実験方法

本章では、以下の章において共通する双結晶材の作製方法、組織観察法および結晶方位測定法などの実験方法について記述する。各章における特有の実験方法(多結晶材および圧延変形など)については、そのつど各章中で述べる。

金属素材はそれぞれ市販の高純度材を用い、純度99.9999mass%銅については新日本製鐵(株)からの試供品である。

2.1 双結晶材の作製

本論文において使用した各種金属の双結晶試料は、まず、所望する結晶方位を有する種(単)結晶材を作製することから始めた。各種金属における種結晶および双結晶の作製方法は同様である。

るつばの材料は、不純物の汚染を防ぐため高純度(99.99mass%)グラファイトを使用した。グラファイトるつばはそれぞれの金属専用のものを作製した。一例として図2-1に銅の種結晶用るつばの製作図を示す。

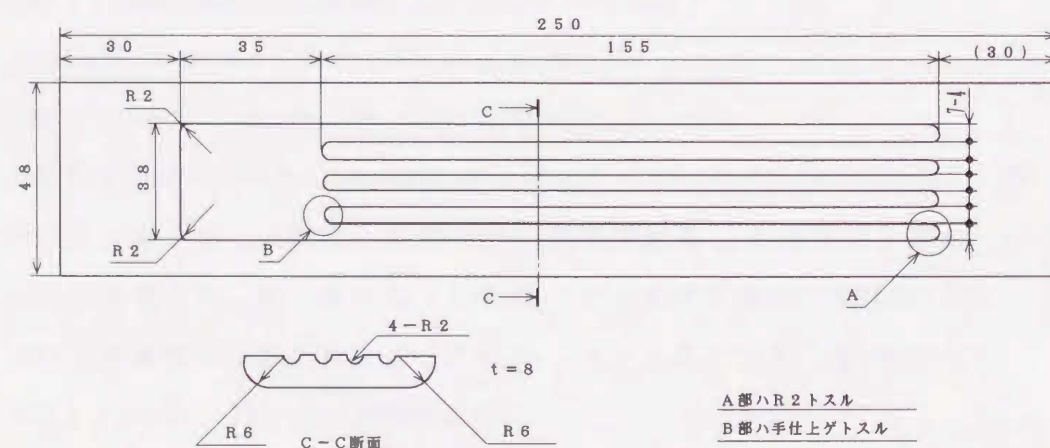


図2-1 銅種結晶用るつばの製作図

素材の種結晶化および種結晶を双結晶化する修正帯溶融法は、図2-2に示すような6°の傾斜を持った移動式電気炉を用い、炉内は中央が最高加熱部(溶融帯は約180mm)、その両端を予熱部および冷却部としたものである。炉の抵抗電熱線にはカンタルA線(線径1.6mm、抵抗(at 20°C)0.721Ω/m)を用いた。

種結晶用るつば内にそれぞれの金属素材を充填した後、るつばを傾斜型移動電気炉の内側にある石英炉心管内に挿入し、炉心管内部を一度真空引き(10^{-4} Pa)した。その後、大気圧、アルゴン雰囲気中において、機械的衝撃を与えることなく 1.4×10^{-5} m/sの速度で炉の最高温度域を移動(帯溶融法[1])し、種々の方位を持つ種結晶を作製した。最高温度はそれぞれの金属の比重および粘性を考慮し、融点より約100K高くした。その後、炉内で室温まで徐冷した。作製した種結晶については、それらが期待する結晶方位を有するか否かをX線背面反射法[2]によって確認した。所望する種結晶を双結晶用るつばに挿入し、種結晶と充填素材の接合部が最高温度域になるように移動炉の位置決めを行った。炉の移動条件等は種結晶作製時と同じ条件で行った。図2-3に作製した銅双結晶材の一例を示す。

得られた双結晶の方位はX線法(背面反射ラウエ法)によって確認した。それら

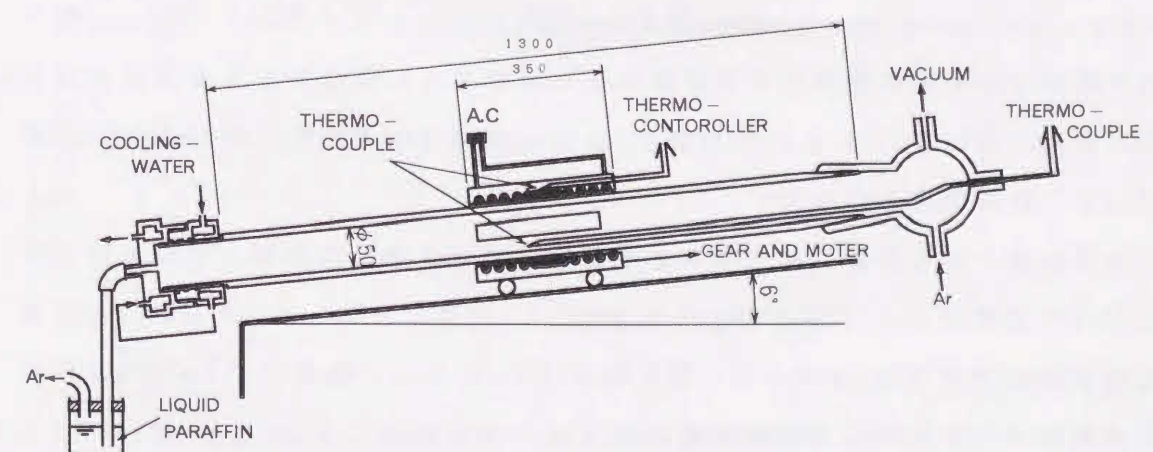


図2-2 傾斜型移動電気炉の模式図

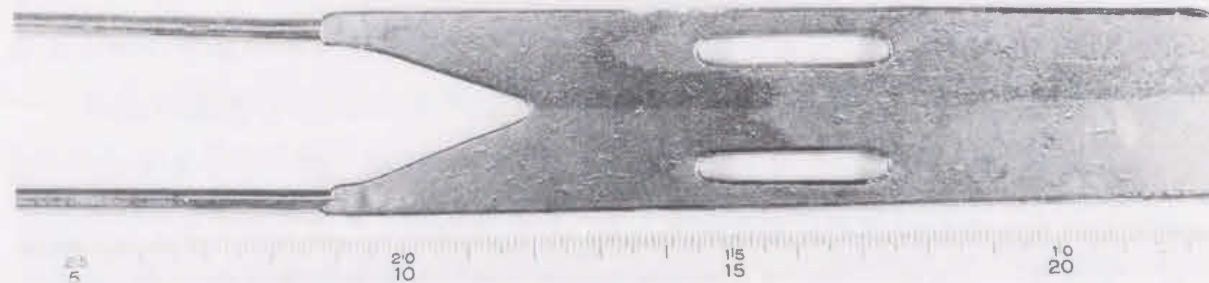


図 2-3 作製した銅双結晶の一例

の方位はGreninger chartとWulff netを使ってステレオ投影図として描いた。

ここで、図 1-1 に示したように粒界面をX-Z面に置き、+X方向からみて左側に成分結晶A、右側に成分結晶Bと置き、この試料表面を”おもて面”と呼び、-X方向からみて左側に成分結晶B、右側に成分結晶Aとなる試料表面を”うら面”と呼ぶ。

2.2 双結晶の引張変形

作製した双結晶材から放電加工により引張試料を切り出し、エメリーペーパー(#800および#1000)を用いて平滑な試料を作製した。

塑性変形を施す前に残留ひずみを除去する目的で、引張試料を大気圧のアルゴン雰囲気中において423K-3.6ks, 523K-1.8ks, 623K-3.6ks, 723K-1.8ksおよび1073K-3.6ksの5段階焼鈍を行った。

引張変形によって活動したすべり系の観察を容易にするために、引張試料は変形前に電解研磨によって293Kで鏡面仕上げした。

電解研磨溶液は試料(材料)ごとに異なり、表 2-1 に本論文において使用した金属材料およびそれらの電解研磨液の成分を示す。

電解研磨によって試料表面を鏡面に仕上げた試料を引張試験機(SHIMAZU AG-B)によってひずみ速度： $1\sim 3\times 10^{-4}$ m/sで中間加工30~40%の引張ひずみを与えた。

表 2-1 材料と電解研磨液の関係

試料材質	電解研磨溶液の成分	比率
C u	リン酸 : 蒸留水	2 : 1
A g	シアノ化カリウム : 蒸留水	3 : 50
A l	硝酸 : メチルアルコール	1 : 2
N i	硝酸 : メチルアルコール	1 : 2
Z n	リン酸 : エチルアルコール	1 : 2

2.3 変形組織の観察(マクロとミクロ組織の関連付け)

マクロな変形組織の観察手段として、変形前後における試料の形状変化を肉眼によって観察し、光学顕微鏡(以下、光顕と称す)によって変形マトリックスおよび粒界近傍において活動したすべり帯を観察した。観察したすべり帯からの活動すべり系の決定は次節に詳述する。

ミクロな内部変形組織の観察には透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた。TEM用薄膜試料の作製方法を次に述べる。

引張変形を与え、光顕観察した変形組織と内部組織を対応させるために、すべり帯を観察した試料表面層の粒界近傍のTEM観察用薄膜を作製した。図 2-4 に薄膜作製プロセスの模式図を示す。光顕観察した引張変形試料(同図(b))を放電加工機により二分割する(同図(c))。分割された試片をそれぞれ、おもて面および

うら面の表面層を残すためにスライスした内部側からエメリーペーパーによって機械的に厚さ約100 μ mまで研磨し、粒界が中心を通るようにディスクを打ち抜いた(同図(d))。その後、粒界およびその近傍の組織を観察するためにTwin-jet法(TENUPOL 社製)による電解研磨を施し、粒界近傍に穴を明け、粒界近傍の変形後(As deformed)の内部組織をTEM(HITACHI H-800、加速電圧200kV)を用いて観察した。銅におけるTwin-jet法に用いる電解研磨液の成分を表 2-2 に示す。

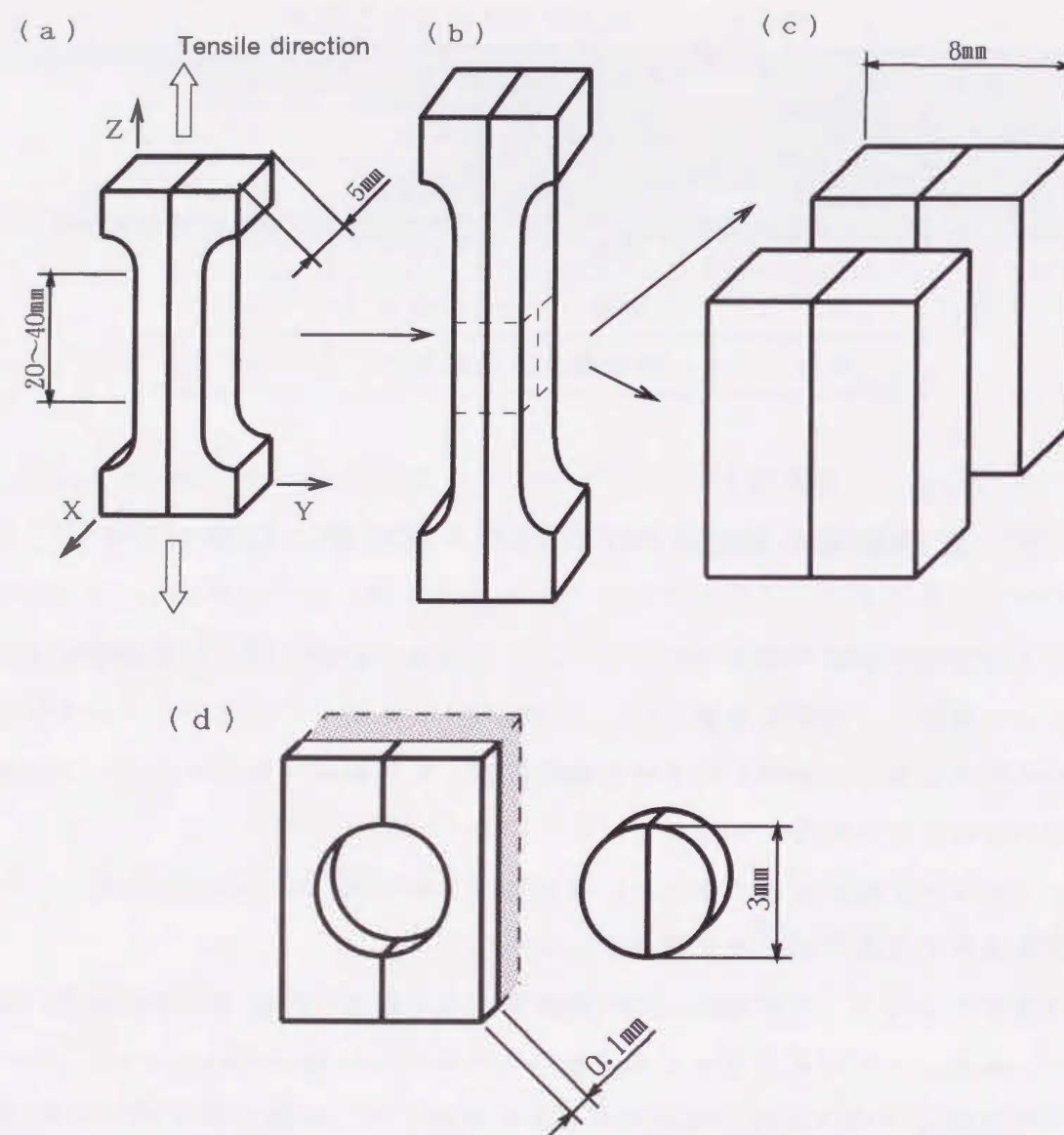


図 2-4 試料表面層の粒界近傍観察用薄膜の作製プロセスの模式図

表 2-2 Twin-jet法による銅の電解研磨液の成分比率

電解研磨溶液の成分 (283K)	
リン酸:蒸留水:メチルアルコール:プロパノール:尿素:グリセリン	
250ml: 500ml: 250ml	: 50 ml : 5g : 2 ml

2.4 活動すべり系の決定

活動したすべり系の決定に際しては、30%程度のひずみを与えた場合、単一すべり系のみ活動というような単純なものは少なく、特に、粒界近傍においては第1.2節で述べたように、付加的すべり系を考慮しなければならない。そこで、以下に示す事柄を総合的に考慮する必要がある。例えば、図2-5に示すような変形前後における試料断面形状の変化、結晶方位の相対的变化、変形帯（キンク帯やBSS: Band of secondary slip）の形成などの確認。特に、成分結晶AおよびBからなる双結晶材に塑性変形を与える場合、引張変形によって生じる弾性および塑性ひずみの適合性（連続性）のために、互いに隣接結晶の影響を大きく受ける[3]~[6]。そこで、双結晶試料の初期方位から求めたシュミット因子(m 値)のみならず、塑性ひずみ適合性[3][4]および応力伝達係数(N_{ij} 値)[3][4]などを求める必要がある[7]。

また、変形による試料断面の形状変化については、例えば、すべり系のもつ刃状転位が粒界面に侵入・集積するバーガースベクトルが活動した場合（図2-5の成分結晶A側）、変形による結晶のX軸まわりの右回転に伴い、幅が細くなり（同図(b)）、Y-Z面の表面には右下がりの主すべり帯が形成し、変形の進行とともに

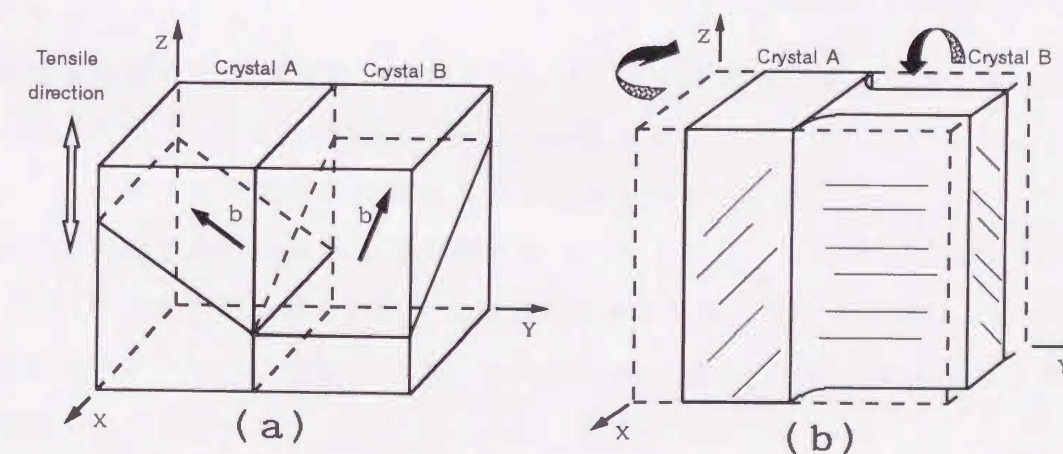


図 2-5 双結晶の引張に伴う形状変化の模式図

(a):変形前の主すべり系の面とそのバーガースベクトル

(b):変形後の変形帯の形成

に、左下がりの変形帯がひずみ15%程度で明瞭に形成する。また、側面側(X-Z面)にはX軸に平行な変形帯が形成する。一方、粒界面と平行なバーガスベクトルをもつすべり系、すなわち、変形とともにらせん転位が粒界に侵入・集積するすべり系(同図における成分結晶B)が活動すると、試料は厚みが減少し、Y-Z面にはY軸に平行な、X-Z面には左下がりのすべり帯が形成し、それに交差するように、右下がりの変形帯が形成する。

これらの事柄を総合的に考慮し、光学顕微鏡およびSEMの写真をもとに活動したすべり系を判断した。

さらに、本論文においてはTEMによるミクロな内部組織も観察し、転位の絡みによるセル構造の有無なども考慮して、活動したすべり系の決定を行った。

2.5 昇温・再結晶化および粒界予融解化

バルク材(引張変形を施した厚さ(約4mm)の試料)の焼鈍・再結晶化には初期段階の再結晶粒を得るために、小型電気炉を用い、大気中で行った。小型電気炉は厚さ約70mmの煉瓦で構成された120x140x120mmの容積をもち、所定の温度に保温すると、試料挿入のための扉開閉(約3s)による温度降下は約3s程で回復する。

焼鈍温度および時間は、本実験の目的が初期の再結晶粒形成機構について調べることであるために、基本的には673Kで300sとしたけれども、再結晶粒が形成していない場合は、再度、炉内に挿入し、温度についても適宜変化させた。

薄膜試料の再結晶化は、TEM用加熱ホルダーを用い、変形内部組織を観察した同一視野において、TEM内で昇温その場観察した。TEM観察可能な領域の膜厚は約1 μ m以下であるために、高温で保持すると転位が表面から抜けてしまい再結晶粒の形成が困難になることが予測でき、また、加熱源に近く、膜厚の分厚い薄膜の円周部から再結晶粒が形成した場合、粒成長は非常に早いため、観察可能な領域にまで成長する。このような場合、核形成位置が不明瞭となるので、高温で保持しないで、所定温度までの昇温時間を焼鈍時間とした。

再結晶化した試料は室温まで冷却後、写真撮影した。一部、粒界予融解のために昇温中に写真撮影した。

粒界予融解化は、薄膜試料の再結晶化に用いたTEM用加熱ホルダーを用い、加熱速度を2~3K/sで10,000倍の倍率で観察しながら行った。倍率を決めることによって粒界予融解開始の確認における誤差を少なくした。

TEM用加熱装置では加熱温度が最高約1100Kであり、再結晶化に関しては支障のない温度であるが、第5章以下で述べる粒界予融解に関する実験においては、使用金属の融点より低い場合がある。例えば、銅の融点は1356Kであるので融点の約80%までしか加熱できない。

2.6 結晶方位の決定

本研究においては、様々な試料形態およびマイクロからマクロの幅広いレベルの結晶学的情報を得る必要があるため、種々の手法を用いて結晶方位測定を行った。

最もマクロ的な方法は、各種双結晶の成分結晶における初期方位を測定するために用いたX線回折による背面反射ラウエ法である。測定には理学電機社製X線発生装置を用い、X線管球には陽極がタングステンのものを用いて行った。この手法における精度は $\pm \pi/90$ rad以内である。

次に、バルク材において形成した再結晶粒についてのメゾ・スケール的な方位測定は、エッチ・ピット法[8]およびエレクトロン・チャネリング・パターン(ECP)法[9]-[11](JEOL 833)の二通りの測定方法を使い分けた。ECP法は $10\mu\text{m}$ 径程度の領域において、精度が $\pm \pi/1800$ rad程度と極めて小さいが、数十%以上の加工組織からは得にくいという欠点を持つ。一方、エッチ・ピット法は測定誤差が $\pi/40\text{rad}$ 以下とECP法よりも劣るが、バルク材において広範囲にわたって観察および測定が可能である。

さらに、最もミクロ的な再結晶粒の方位についてはTEMによる回折パターン法[12]および、特に、膜圧の分厚い領域における再結晶粒については菊池パターン法[13]を用いた。菊池パターンはECP法と同様、精度が $\pm \pi/360$ radとかなり良いが、加工組織からは得られない。一方、回折パターンに対する入射方位の感度は $\pm \pi/30$ rad程度とかなり低い、加工組織においても有効である。

参考文献

- [1] 木村宏訳 : コントロールの金属学(上), アグネ, (1969), 244.
- [2] 松村源太郎訳 : カリティX線回折要論, アグネ, (1961), P.218.
- [3] J. D. Livingston and B. Chalmers : Acta Met., 5(1957), 322.
- [4] J. J. Hauser and B. Chalmers : Acta Met., 9(1961), 802.
- [5] 美馬源次郎, 岡俊博, 猪子富久治 : 日本金属学会誌, 35(1971), 647.
- [6] F. Inoko, K. Akizono and G. Mima : J. Crystal Growth, 24/25(1974), 407.
- [7] 猪子富久治 : 軽金属学会誌, 30(1980), 512.
- [8] 長崎誠三編 : 金属物理実験室, アグネ, (1964), 34.
- [9] G. R. Booker, A. M. B. Shaw, M. J. Whelan and P. B. Hirsch : Phil. Mag, 16(1967), 1185.
- [10] E. M. Schulson : J. Sci. Inst., 2(1967), 361.
- [11] C. G. Essen, E. M. Schulson and R. H. Donaghy : Nature, 225(1970), 847.
- [12] 坂田茂雄 : 電子顕微鏡の技術, 朝倉, (1982), 92.
- [13] S. Amelinckx : Solid State Physics, Suppl., 6(1964), 109.

第3章 銅双結晶の粒界近傍における 活動すべり系と再結晶との関係

3.1 緒言

第1章で述べたように、結晶粒界を有する金属材料を塑性変形した後、昇温して再結晶化すると、一般に、再結晶粒は結晶粒界において優先的に形成しやすく[1]-[24]、その形成様式は図3-1(a)に示すように粒界に沿ってコロニー状に形成する(再結晶粒C~Fは成分結晶AおよびBとは異なった方位を持つ)場合と、図3-1(b)に示すような元の(旧)粒界の移動による、いわゆる、ひずみ誘起粒界移動(SIBM)機構[1][2][4][7][10][11][13]による場合に大別できる。しかしながら、再結晶粒の粒界における形成機構について系統的に調べた研究は、猪子らの一連の研究[17]-[24]以外ほとんどない。

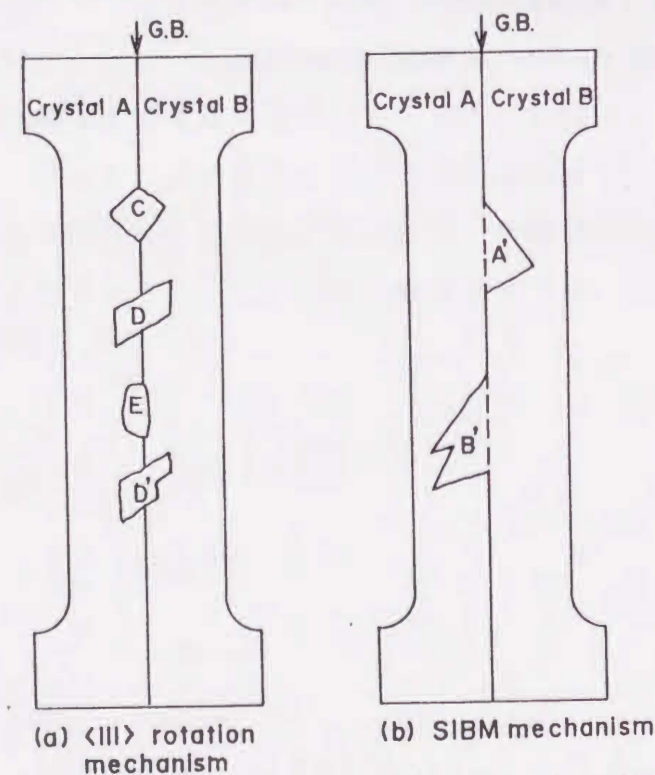


図3-1 粒界近傍に形成する再結晶粒の代表的形状の模式図

(a): $\langle 111 \rangle$ 軸回転機構によるもの

(b): ひずみ誘起粒界移動(SIBM)によるもの

猪子ら[17]-[24]は、方位制御した双結晶、例えば、引張変形により、両成分結晶において粒界面に平行に主すべり系の純らせん転位が集積するようなねじり粒界[17]-[20]、また純刃状転位が集積するような傾角粒界[21]-[23]を有するアルミニウム双結晶、および一方の成分結晶の方位は主すべりの純らせん転位が、他方を純刃状転位が粒界面に平行に侵入・集積するような粒界を有する銅双結晶[24]を作製し、引張変形を与えた後再結晶させた。その結果、粒界に主にらせん転位が侵入・集積した場合はコロニー状の再結晶粒が形成し、それらの方位は主に主すべり系の交差面の法線のまわりに変形マトリックスの方位を回転したもの($\langle 111 \rangle$ 軸回転)が多いことなどを報告した[20]。また、粒界に主に刃状転位が侵入・集積し、それによって変形帯が形成した場合は、その変形帯を侵食するようにSIBM機構による再結晶粒が形成することを報告した[21-24]。しかしながら、1.2節において述べたように、積層欠陥エネルギーが大きく異なるアルミニウムと銅における変形転位組織は異なり[25]、その結果、転位の回復・再結晶挙動が異なることが予測される。実際、変形履歴は確認されていないが、銅において圧延変形を施した場合、再結晶粒は $\langle 112 \rangle$ すべりによって説明できる双晶および多重双晶によるとされている[16][26]。

さらに、猪子らの双結晶を用いた再結晶に関する系統的な研究[17]-[24]では、光学顕微鏡(光顕)および走査型電子顕微鏡(SEM)などを使った比較的巨視的な観察であり、しかも表面層に形成する再結晶粒の観察が主体である。また、その他の再結晶に関する研究においても、同一条件下における変形試料を用いたマクロからミクロにわたった系統的な研究はほとんどない。

そこで本章では、積層欠陥エネルギーが低く、部分転位に拡張しやすい銅の粒界近傍において活動するすべり系および形成する再結晶粒について、SEMを用いた組成像やECPの解析などを行なうことによるマクロ観察に加えて、試料加熱装置をもったTEMを用いて転位等の内部組織(欠陥)の再配列についてその場観察を行うことによって、初期再結晶粒の形成の様子を調べる。すなわち、同一銅双結晶を用いて単軸引張変形を施し、変形履歴を確認しながら、かつ、マクロおよびミクロな領域にわたって、粒界近傍で活動するすべり系と形成する再結晶粒の関係を系統的に調べ、粒界近傍における再結晶粒の形成機構について検討する。

3.2 実験方法

純度99.99mass%の銅双結晶(No.1およびNo.2)における成分結晶の方位を図3-2にステレオ投影表示した。また、主すべり系のバーガースベクトルの模式図を図3-3に示した。

ここで、P1~P4は4つのすべり面{111}の法線を、また、D1~D6は6つのすべり方向<110>をそれぞれ表す。例えば、すべり系P1D1Aという結晶Aのすべり面P1、すべり方向D1のすべり系を意味する。また、D1はD1の逆方向である。

これら双結晶材から引張変形用双結晶試料(平行部が $40 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$)を切り出し、それらを引張試験機により約 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ のひずみ速度で 3×10^{-1} (試料No.1)あるいは 4×10^{-1} (試料No.2)ひずみまで引張変形した後、試料の表面を光顕を用いて観察し、活動したすべり系を推定(第2.4節参照)した。その後、マクロスケールな観察法としては従来行われてきたように、その変形試料をバルク材のまま電気炉を用い、焼鈍・再結晶化した。数百 μm の再結晶粒については光顕あるいはSEMによるエッチ・ピット像を用い、数 μm オーダーの初期再結晶粒についてはSEMを用いた組成像におけるすべり帯の観察およびECP像から再結晶粒の方位解析を行うことによって調べた。

一方、ミクロ的には、マクロおよびミクロを関係付けるために、バルク試片を取り去った試料の一部分からおもて面およびうら面の表面層のTEM観察用薄膜試片を作製し、TEM内で昇温その場観察を行い、粒界における初期段階の再結晶粒形成について転位などの内部組織をより微視的に、かつ、直接的に調べた。

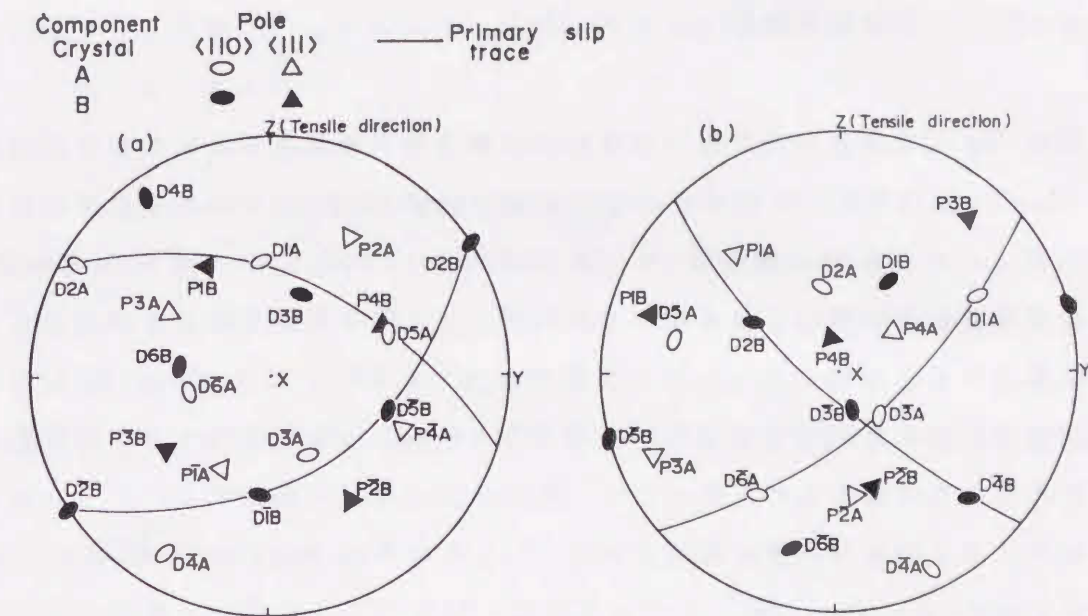


図3-2 試料No.1(a)およびNo.2(b)における初期方位のステレオ投影図

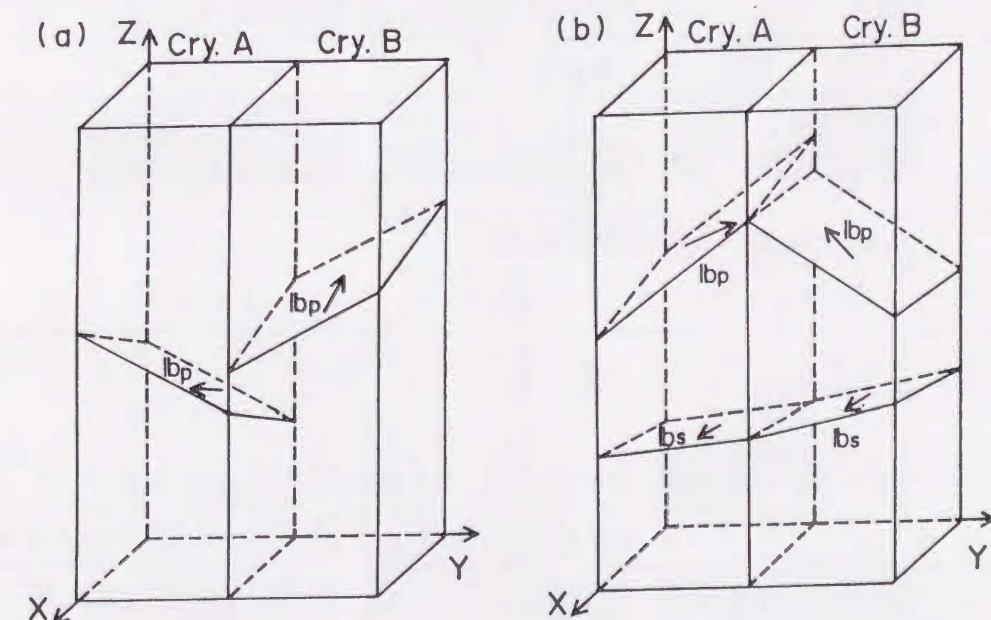


図3-3 主すべり系のバーガースベクトルの模式図

(a): 試料No.1

(b): 試料No.2(2次すべり系を含む)

3.3 実験結果

3.3.1 引張変形挙動

図3-2(a)の初期方位を持つ試料No.1の成分結晶AおよびBにおける主すべり系および主な2次すべり系のシュミット因子(m 値)を表3-1に、主なすべり系同士の間における応力伝達係数(N_{ij} 値)の大きいものを表3-2にそれぞれ示す。この試料の結晶粒界はX軸まわりの傾角成分とY軸まわりのねじり成分をもつ大角粒界である。結晶Aはシュミット因子が $m=0.48$ である主すべり系P1D1Aをもち、結晶Bは $m=0.47$ である主すべり系P1D1Bをもち、両主すべり系が引張変形の進行とともに活動すれば、主にらせん転位が上記粒界に集積する。シュミット因子が次に大きいすべり系は結晶AおよびBでそれぞれP2D3A($m=0.45$)およびP2D3B($m=0.45$)であるが、これらのすべり系は一般に単結晶の場合、変形マトリックス内では

表3-1 試料No.1の主すべり系および2次すべり系とそのシュミット因子

	結晶A	結晶B
主すべり系	P1D1A	P1D1B
シュミット因子	0.48	0.47
2次すべり系	P2D3A(0.45)	P2D3B(0.45)
シュミット因子(m)	P3D4A(0.39)	P3D4B(0.41)

表3-2 試料No.1の主なすべり系間の応力伝達係数

すべり系	応力伝達係数	すべり系	応力伝達係数
P1D1A-P1D1B	0.83	P2D3A-P2D3B	0.73
P1D1A-P2D3B	0.57	P3D4A-P1D1B	0.79
P1D1A-P3D4B	0.91	P3D4A-P2D3B	0.47
P2D3A-P1D1B	0.59	P3D4A-P3D4B	0.47

ほとんど活動しない。もし活動するならば、ひずみの大きい段階で形成される変形帯内部で主に活動し、変形帯内部の結晶方位を変形マトリックスの方位と逆回転させる働きをする。

試料No.1の30%引張変形後のおもて面およびうら面における粒界近傍、結晶AおよびBの活動すべり帯および変形帯の形成の様子を顕微鏡写真により図3-4に示した。試料表面に現れるすべり帯からの判断では、両成分結晶ともに主すべり系の活動が活動したとみなされる。また、シュミット因子、応力伝達係数 N_{ij} 値および実際に観察されたすべり帯および変形帯の様子により活動すべり系を推測すると、おもて面においては、結晶Aの粒界近傍は顕著な変形帯は観察されない

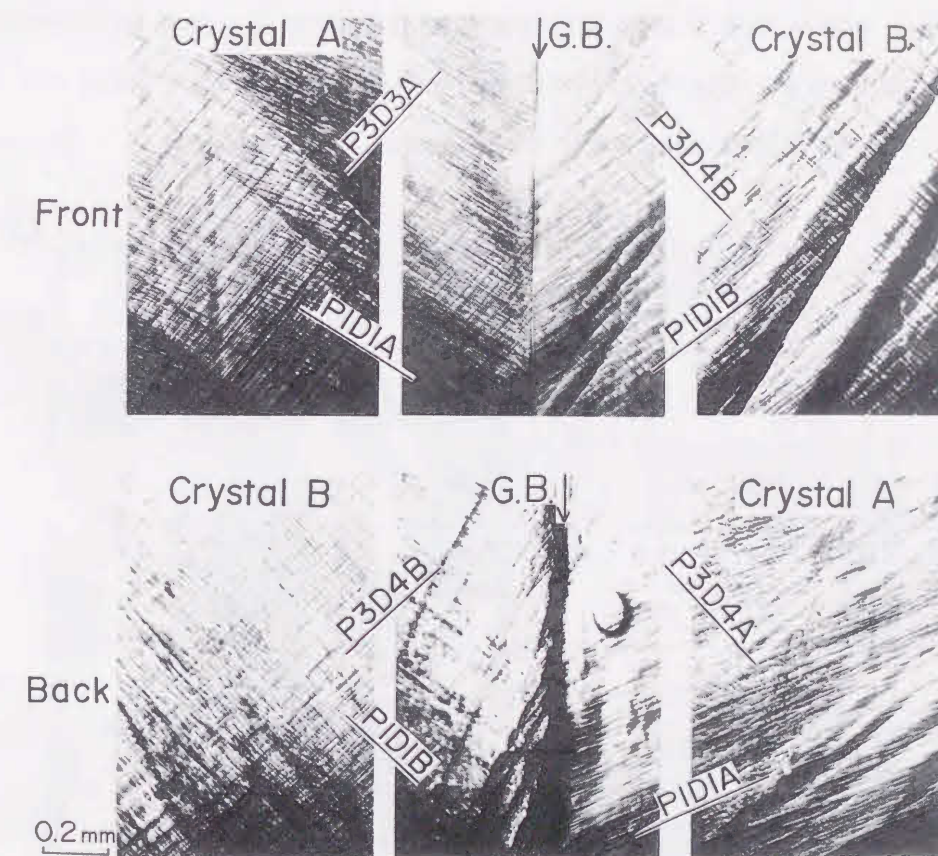


図3-4 試料No.1における30%引張変形後の活動すべり帯
(上段：おもて面、下段：うら面)

のでせん成分の多い主すべり系P1D1Aおよび P3D4A($m=0.39$ であり、結晶Bの主すべり系P1D1Bとの N_{ij} 値($=0.79$)が大きい)の二重すべりが主体であることが考えられる。また、結晶Bの粒界近傍はかなりの変形帯の形成が観察されるので、主に刃状成分の多い共面すべり系P3D4B($m=0.41$)が活動したと判断できる。このすべり系は隣接結晶の主すべり系P1D1Aとの応力伝達係数が非常に大きいため、粒界近傍において顕著に活動したとみなせる。粒界から離れた所において、主になせん成分からなる主すべり系P1D1Bが活動していると判断できる。一方、うら面では結晶B側では主すべり系P1D1Bの活動に加えて、二次すべり系P3D4Bの活動が顕著である。結晶A側においては粒界近傍で主すべり系P1D1Aが活動し、粒界から離れたところでは刃状成分の大きいすべり系P3D4Aが活動したとみなされる。

次に、試料No. 2(図3-2(b))の結晶粒界はX軸まわりの傾角とZ軸まわりの傾角をもつ傾角粒界(P2軸まわりに $\pi/9$ rad)である。この試料の成分結晶AおよびBにおける主すべり系および主な2次すべり系のシュミット因子(m 値)を表3-3に、主なすべり系の間の応力伝達係数(N_{ij} 値)の大きいものを表3-4にそれぞれ示す。こ両成分結晶における主すべり系は、ともにシュミット因子 $m=0.5$

表3-3 試料No. 2の主すべり系および2次すべり系とそのシュミット因子

	結晶A	結晶B
主すべり系	P1D6A	P3D4B
シュミット因子	0.50	0.50
2次すべり系	P2D2A	P2D1B
シュミット因子	0.49	0.49

表3-4 試料No. 2の主なすべり系の間の応力伝達係数

すべり系	応力伝達係数
P1D6A-P2D1B	0.22
P1D6A-P3D4B	-0.41
P2D2A-P2D1B	0.87
P2D2A-P3D4B	0.53

であるP1D6AおよびP3D4Bである。両主すべり系が活動すれば刃状成分の大きい転位が粒界に集積する。しかしながら、両結晶とも2次すべり系(P2D2AおよびP2D1B)が、共に $m=0.49$ と主すべり系のそれに近いことから、この双結晶試料においては多重すべりが生じることが予測される。

図3-5に40%引張変形後の双結晶試料No. 2のおもて面およびうら面の粒界近傍における活動すべり帯および変形帯の形成などの光顕写真を示す。おもて面においては、結晶Aの粒界近傍は顕著な変形帯の形成が見られるので、刃状成分の多い二次すべり系P3D4A($m=0.35$)の活動があったものと判断される。これに対して、うら面においては、変形帯はほとんど観察されず結晶AおよびBともにそれぞれらせん成分をもつ二次すべり系P2D2AおよびP2D1B(この2つのすべり系における N_{ij} 値は0.87と大きい)が主として活動しており、おもて面とはすべり系の活動が特に粒界近傍において異なっていた。このことは引張変形後の試験片の断面形状の変化(粒界になせん転位が集積すると試験片の幅が減少し、刃状転位が集積すると厚さが減少する、図2-3参照)からも判断できる。この現象はアルミニウムにおいても観察され[20]、理論的にも示唆されている[27]。

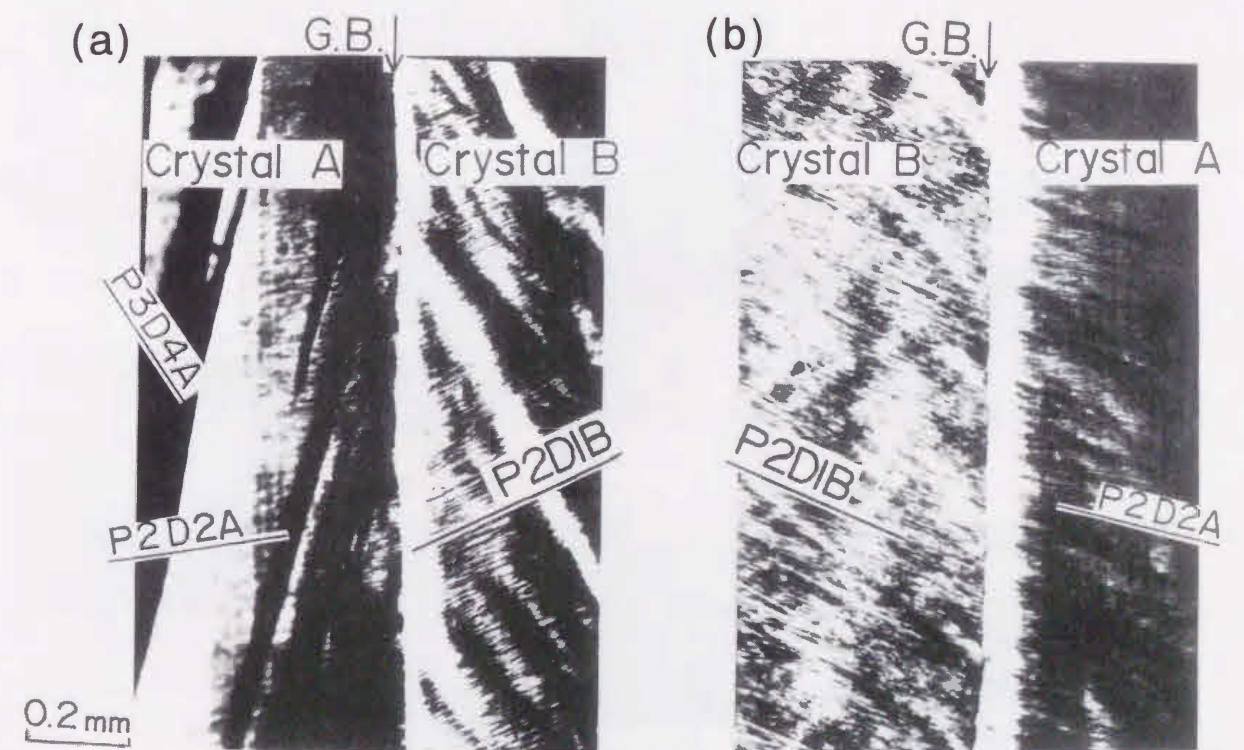


図3-5 試料No. 2における40%引張変形後の活動すべり帯

(a):おもて面、(b):うら面

3.3.2 マクロ的再結晶挙動

試料No. 1 においておもて面の粒界近傍の結晶 B 側に変形帯が形成していた部分からバルク試片 ($10 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$) を切り出し、633Kで765sの焼鈍を施した後、さらに663Kで300sの焼鈍を行った。その試片を電解研磨し、おもて面の粒界近傍の光顕写真を撮り、その模式図を加えて図3-6に示した。図3-6(b)により旧粒界(一点鎖線)に隣接して結晶 B 側にジグザグの折れ線で囲まれた多くの三角

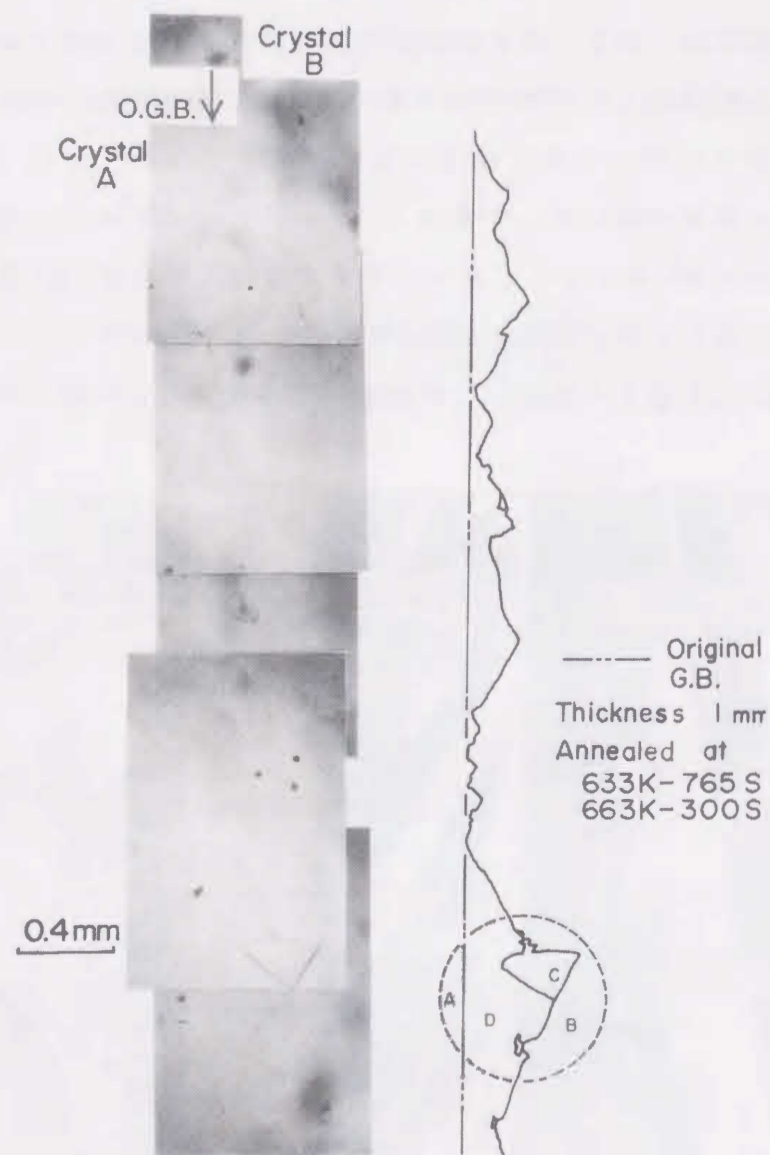


図3-6 試料No. 1の焼鈍後(633K-765s)+(663K-300s)の光顕写真
および粒界近傍の模式図

形状の領域が形成されていることがわかる。また、それらの三角形領域の結晶 B 内にコロニー状に小さな領域(粒)が散在しているのが観察される。図3-6(b)の円で囲んだ部分のSEMによる組成像を図3-7(a)に示し、その中の領域 A、A'、BおよびCのECP像を図3-7(b)に示した。これらのECP像より解析した領域 A、A'およびCの $\langle 111 \rangle$ 極点図を図3-8に示した。図3-8より領域 A'の方位は領域 A(結晶 Aの変形マトリックス)の方位とほとんど同じであることがわかる。また、領域 Aおよび領域 B(結晶 Bの変形マトリックス)のECP像は共にパターンが全体的にぼやけており、残留ひずみがあることを示しており、まだこれらの部分は再結晶されていないことがわかる。これに対して、領域 A'のECP像は鮮明なパターンを示し、ほとんど残留ひずみがなく、すでに再結晶が完了していると見なされる。このように、旧粒界は元の位置に亜粒界を残し、結晶 B 側(主に刃状転位が粒界に対して平行に侵入・集積し、マクロ的に変形帯が形成した結晶)へと移動・侵入することによってその後方の領域 A'に再結晶粒を形成している。このように、その他の三角形領域も結晶 Aと類似した方位

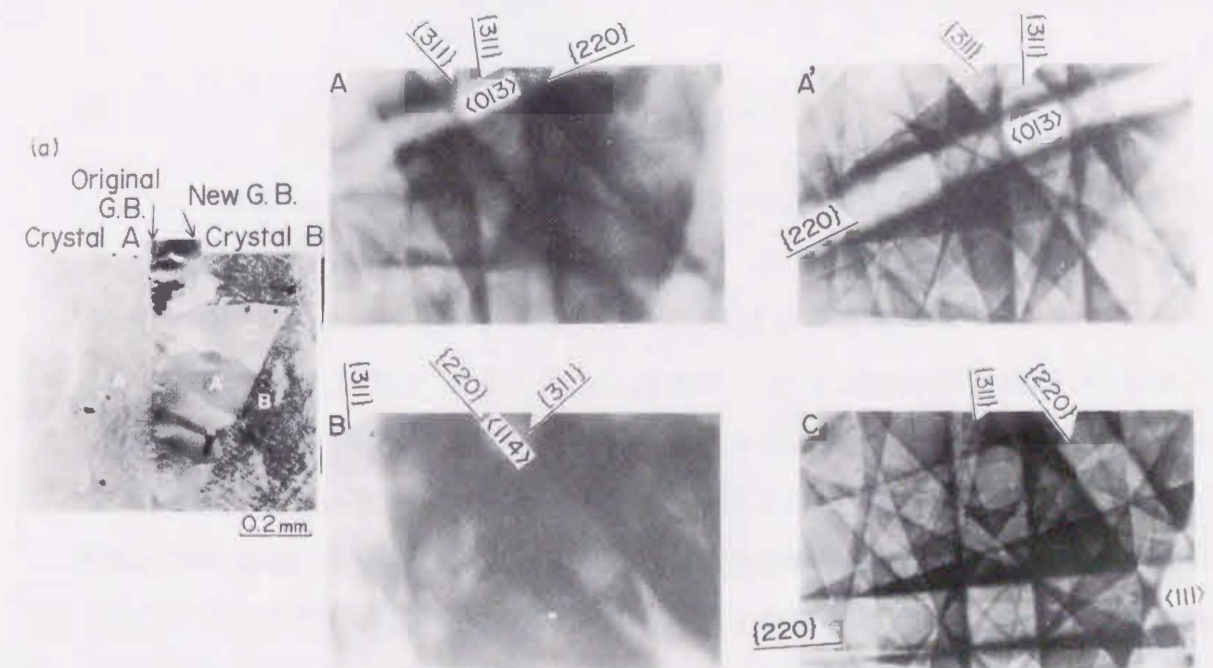


図3-7 図3-6における○印の領域の組成像(a)およびECP像(b)

と鮮明な E C P 像をもつことから旧粒界が移動・侵入することにより形成した再結晶粒、すなわち、ひずみ誘起粒界移動(SIBM)機構によって形成した再結晶粒であることがわかった。

また、領域 C の E C P 像はパターンが鮮明で再結晶していることが確認できるが、この領域の結晶方位は図 3-8 に示したように、変形マトリックス A および領域 A' の P2 軸まわりに $\pi/3$ rad(60°)回転した方位であることがわかる。すなわち、再結晶領域 A' と双晶関係にある。

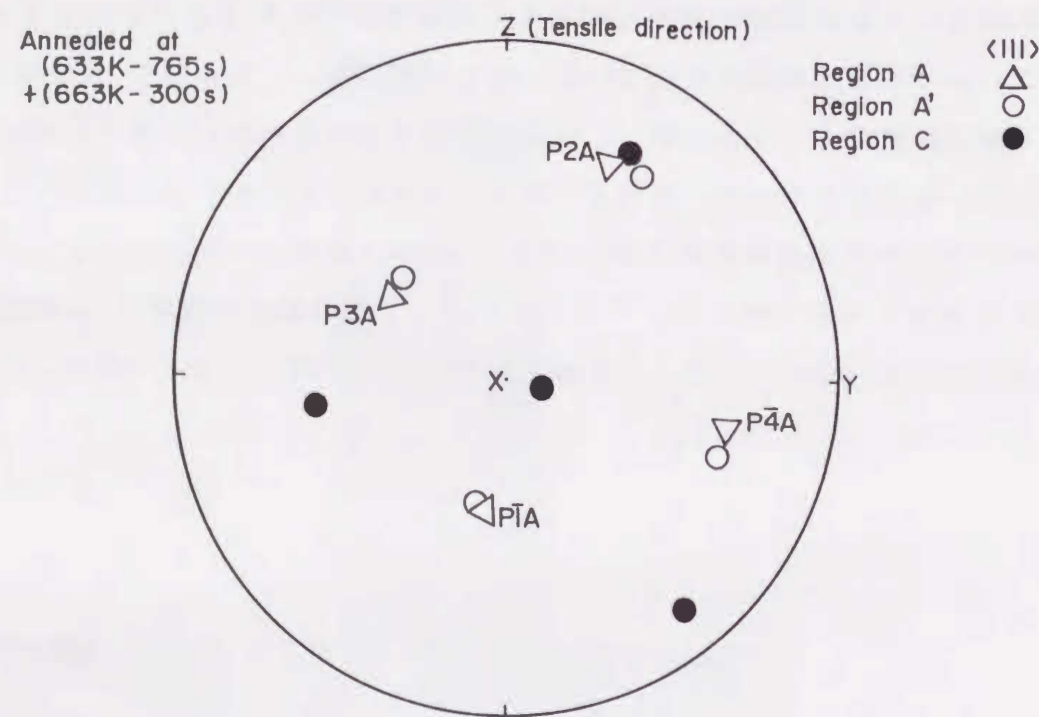


図 3-8 図 3-7 における領域 A ~ D の $\langle 111 \rangle$ 極点図

次に、試料 No. 2 の粒界を含むバルク試片を切り出して、(623K-420s)+(653K-300s)+(663K-600+300s)の条件で焼鈍した後のおもて面およびうら面の SEM による組成像の写真を図 3-9 (a) および (b) に示した。前節で述べたように、この試料 (No. 2) のおもて面とうら面において活動したすべり系は大きく異なった。その結果、形成した再結晶粒の形状も大きく異なった。すべり帯の観察において結晶 A 側に著しく変形帯が形成したおもて面では図 3-9 (a) に示したように、直線的であった旧粒界が結晶 A 側へ移動・侵入し三角形の領域が多数変形帯 (D. B.) に沿って生成した。この領域の方位は、試料 No. 1 の場合と同様、変形マトリッ

クス方位に等しい S I B M 機構によって形成された再結晶粒であることがわかった。これに対して、主にらせん転位が粒界へ侵入・集積したうら面の SEM による組成像は図 3-9 (b) に示したように粒界に沿ってコロニー状に結晶 A および B の方位と異なった多角形状の再結晶粒が多数観察された。それらの方位の多くは変形マトリックス A または B を $\{111\}$ 面のいずれかの法線のまわりに回転して得られる方位を有していることがわかった。

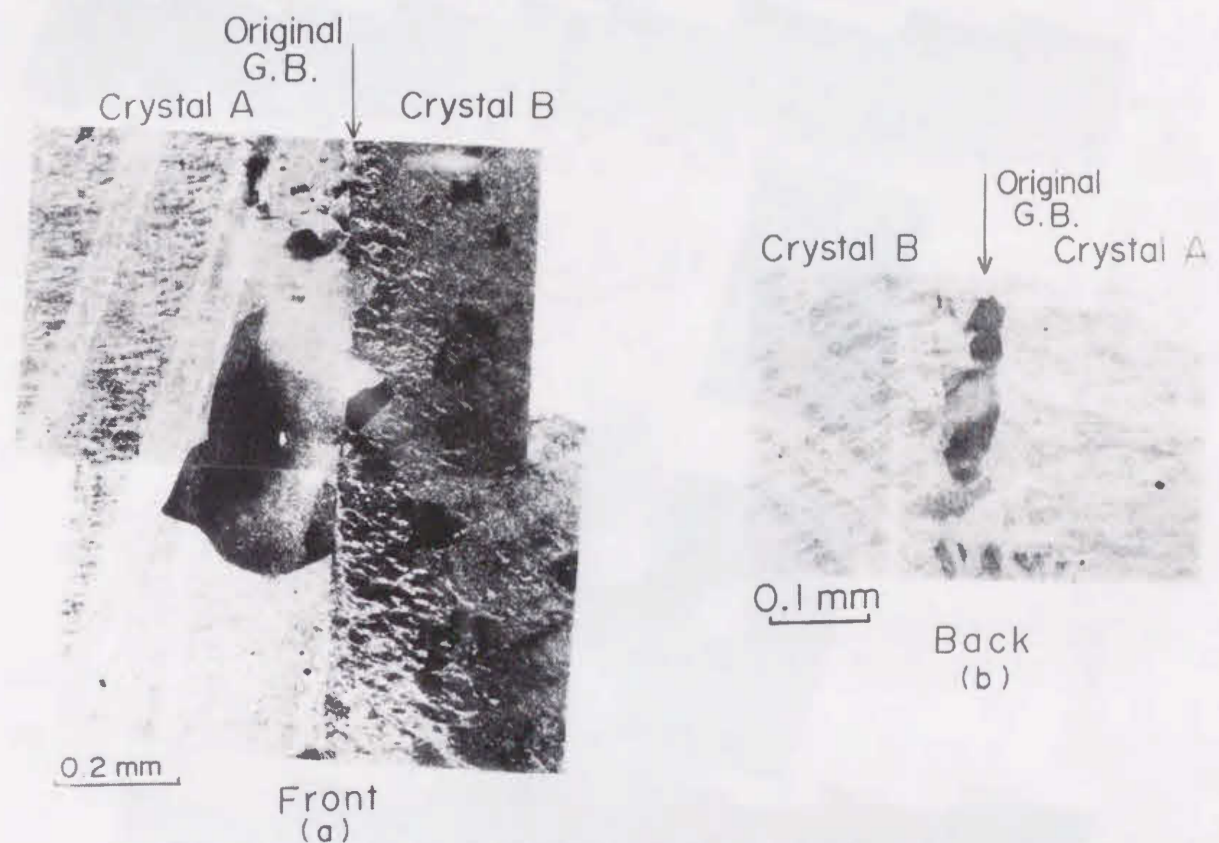


図 3-9 試料 No. 2 の焼鈍後 (623K-420s)+(653K-300s)+(663K-300s) の SEM 写真 (a): おもて面、(b): うら面

3.3.3 ミクロ的再結晶挙動

双結晶試料 No. 2 (40% 引張変形後) のおもて面側の表面層から TEM 用薄膜を作製し、TEM 内で粒界近傍の変形後の内部ミクロ組織およびその同一視野における (673K-420s)+(713K-2700s) の条件で昇温その場観察したミクロ組織をそれぞれ図 3-10 (a) および (b) に示した。変形後の組織 (図 3-10 (a)) において、粒界を挟

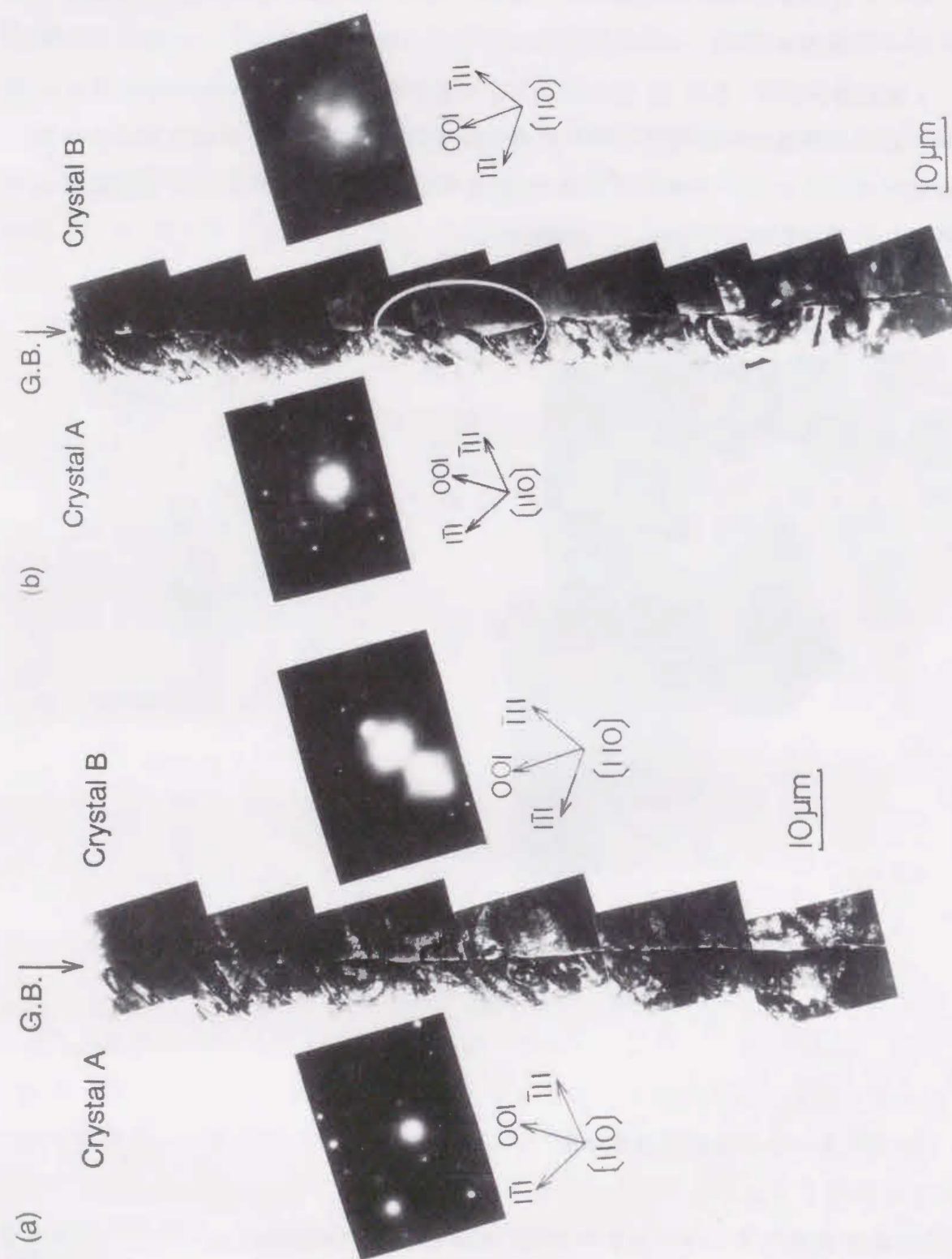


図 3-10 試料No. 2 の粒界近傍の T E M 写真
(a):変形後、(b):焼鈍後(673K-420s)+(713K-2700s)

んだ両結晶側でセル組織が観察される。特に、刃状成分の多い転位が顕著に粒界へ侵入・集積したとみなされる結晶 A 側において、左下がりに帯状のセルが顕著に発達している。この帯状セルは、マクロ観察(図 3-5 あるいは図 3-9 (a))において成分結晶 A 側に多数形成している変形帯に対応する。また、光顕観察においては一直線な粒界が、T E M 観察を行うとかなり小刻みにウェーブしていることがわかる。また、この試片の昇温後(図 3-10(b))の粒界はさらに大きくウェーブしたようである。

図 3-10(b)における丸印の拡大写真を図 3-11に示した。同図に粒界の模式図も示したが、結晶 A 側へ旧粒界が移動して、転位の少ない三角形の領域(再結晶粒)を多く形成していることがわかる。

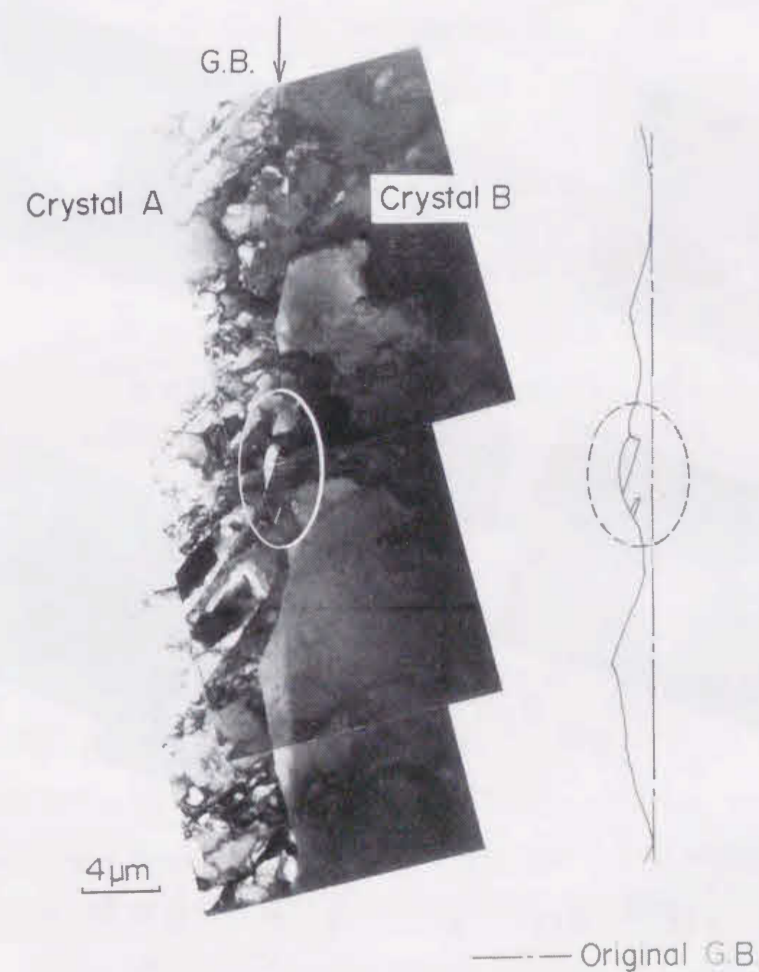


図 3-11 図 3-10(b)における白丸領域の拡大図および粒界の模式図

さらに、図3-11における丸印部の拡大像を図3-12に示す。領域A、B、B'およびCの電子回折パターンを解析し、 $\langle 111 \rangle$ 軸のみの極図を図3-13に示す。その結果、領域B（変形マトリックスB）と領域B'の方位はほとんど同じであることがわかる。すなわち、領域B'はSIBM機構による再結晶粒である。領域C（再結晶粒）の方位は、変形マトリックスB（B'）の方位をほぼ $P1B$ 軸のまわりに $\pi/3$ rad (60°) 回転した方位であり、再結晶粒B'と双晶関係にあることがわかる。また、再結晶粒CとB'とのあいだの直線的な粒界は互いに共通な $\{111\}$ 面を持っていることがわかった。

このように、積層欠陥エネルギーのかなり低い（アルミニウムに比べて1/5程度）銅においてはSIBM機構による再結晶粒の成長段階に双晶を形成することが、マクロおよびミクロな領域の観察においても生じた。

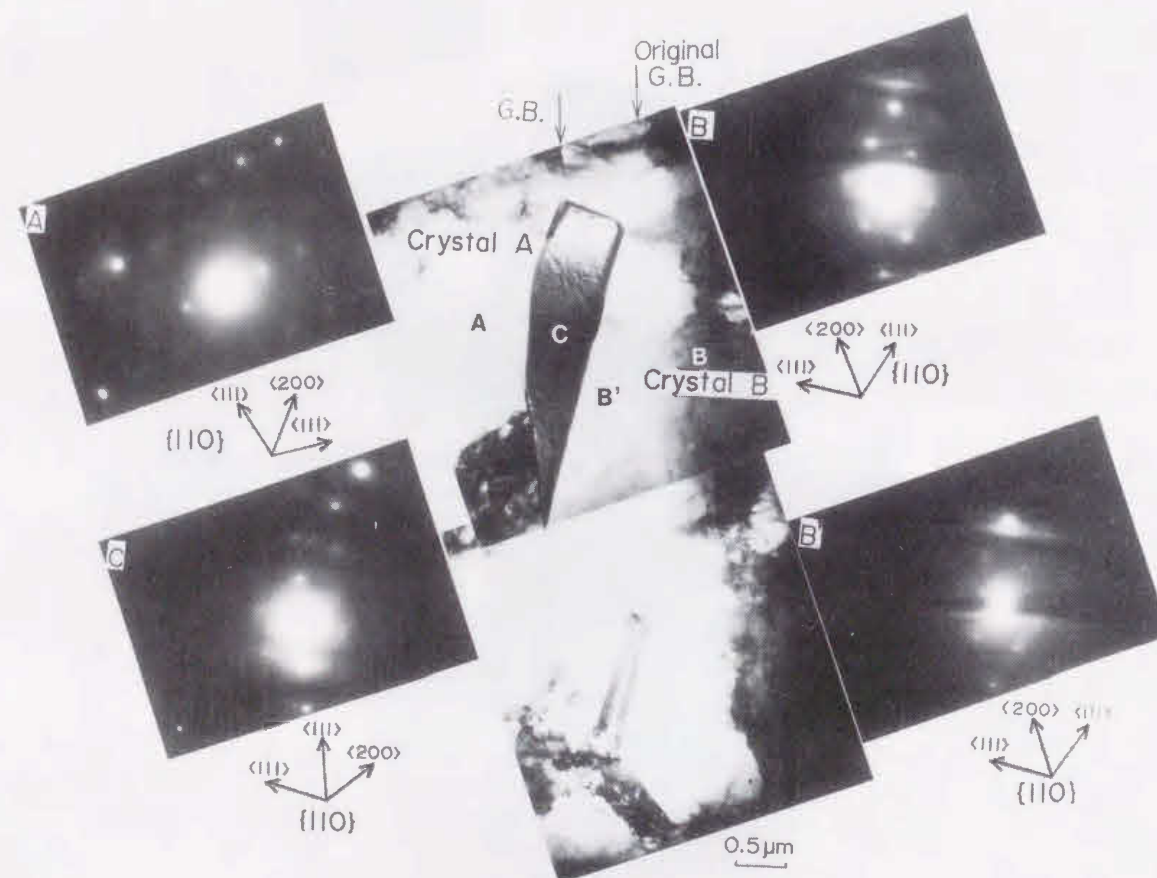


図3-12 図3-11(b)の○印領域の拡大図

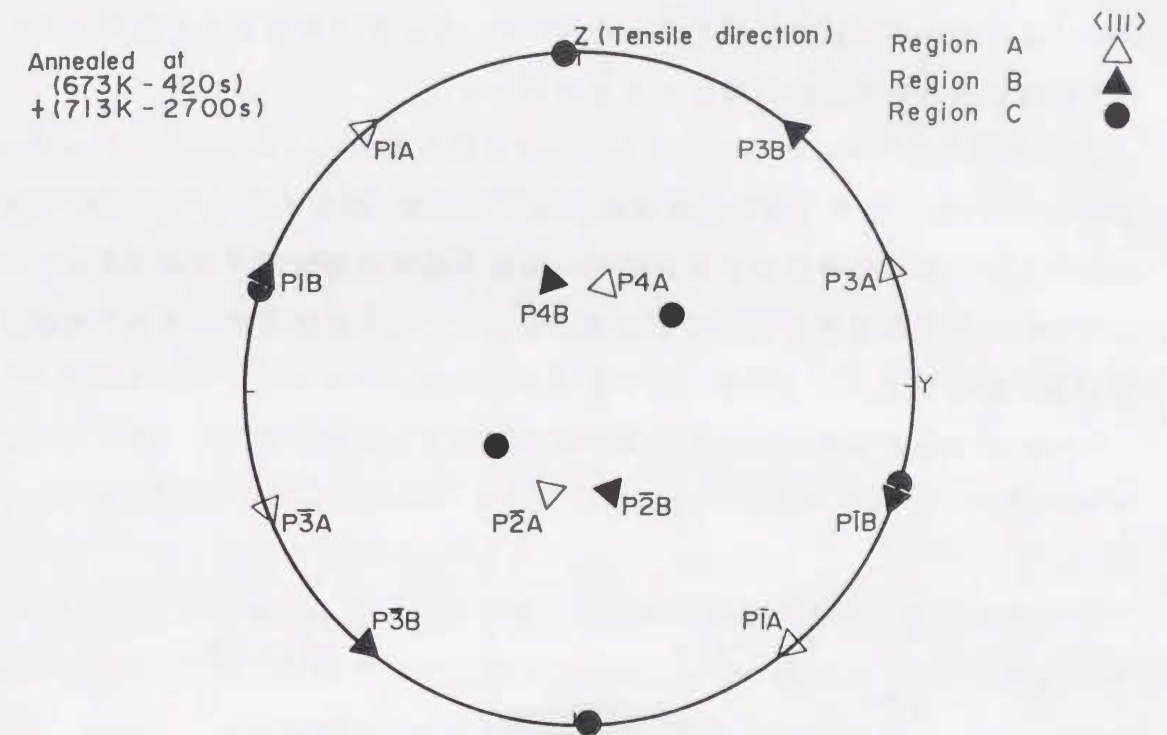


図3-13 図3-12における領域A～Cの方位関係

一方、バルク材ではらせん成分の多い転位が侵入・集積し、旧粒界に沿って変形マトリックスの方位と $\langle 111 \rangle$ 軸回転した方位を持つ再結晶粒が形成した（図3-9(b)参照）試料No. 2において、うら面表面層の粒界を含む薄膜をTEM内で昇温その場観察すると、粒界に沿って再結晶粒の形成が生じるよりも低い温度（融点の約1/2）で粒界部が融解（予融解現象[28]）した[29][30]。

図3-14は試料No. 2のおもて面側(a)およびうら面側(b)の表面層の薄膜試片における粒界予融解の様子（低倍率写真）を示す。おもて面において813Kにおいて膜厚の分厚い領域の粒界は予融解が生じ（注1）、うら面においては643Kという非常

<注1> 膜厚1 μm以下の内部組織の観察できる領域において、長時間電子線を照射し、組織観察を行った粒界近傍は、粒界予融解が生じにくくなる。図3-10に示す薄膜は673Kおよび713K ($0.53 T_m$) で長時間焼鈍し、回復・再結晶が生じたため、その後、さらに昇温しても粒界予融解は生じなかったが、おもて面の表面層から作製した薄膜試料においては再現性良く810Kで粒界予融解が生じた。

に低い温度で粒界予融解が生じた。そのため、うら面の粒界近傍におけるTEM内での再結晶の初期段階の観察はできなかった。

このように、同一試料においても塑性変形を与えると試料表面層(おもて面およびうら面)での粒界予融解温度が約150Kほど異なった。しかしながら、同じ表面層から取り出した薄膜試片においては粒界予融解温度に差が認められない。このことは、もとの粒界が同じでも変形にともなって活動するすべり系が粒界予融解現象に影響を及ぼしている可能性をほのめかす。

この粒界予融解現象については第5章以下で詳しく述べる。

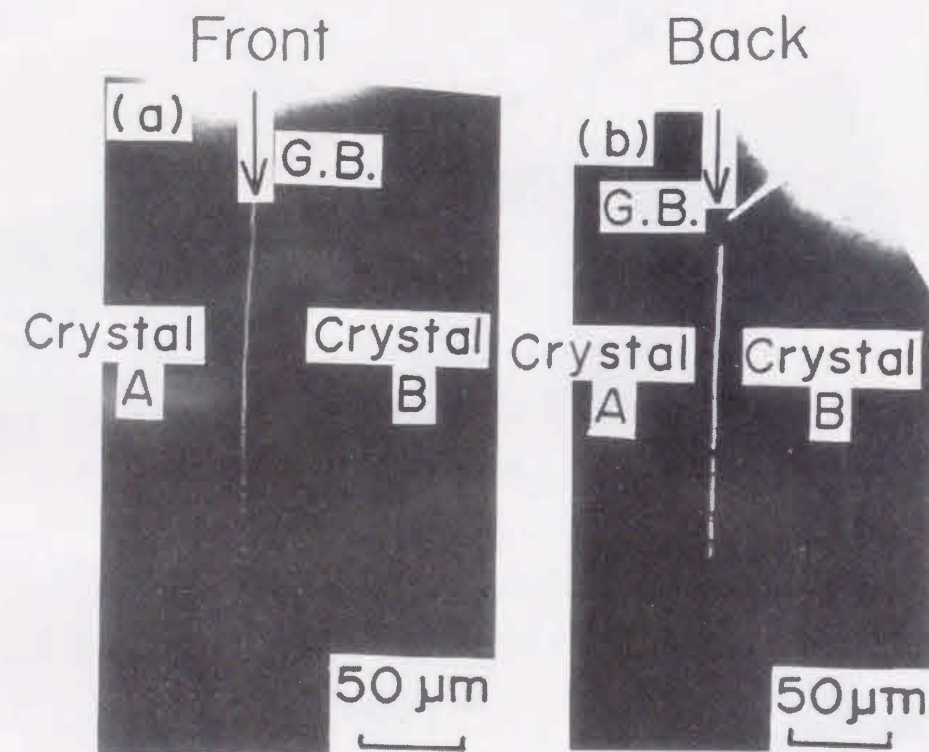


図3-14 同一変形試料のおもて面(a)およびうら面(b)側表面層の粒界における予融解温度の違い (a): $0.60T_M$, (b): $0.47T_M$

3.4 考察

前節で述べたように、マクロスケール(図3-7)において旧粒界に隣接した三角形の領域はSIBM機構によって形成された再結晶粒であることがわかった。また、三角形の再結晶粒の2つの短辺のうち右上がりのものは変形帯に沿い、右下がりのものは再結晶粒A'のP3面の軌跡に沿っているようである。さらに、SIBM機構による再結晶粒は多くの亜結晶粒から成り立っており、旧粒界に接した部分では粒径が約 $5\sim 10\mu m$ の小さな亜結晶粒であり、前節に示したミクロなTEM写真(図3-12)でも再確認できるように、SIBMのスタートは亜結晶粒のオーダーで生じることがわかった。

このように、ミクロなTEMによるその場観察の結果においても、肉眼、光顕およびSEMによるマクロ観察と同様に刃状成分の多い転位が侵入・集積した粒界では、集積した結晶側へSIBM機構による再結晶粒が発生した。また、銅の場合はSIBMの進行とともに多くの双晶が生じるという結果も得た。

ここで、試料No. 2の変形後(焼鈍前)の内部組織の拡大写真を図3-15に示す。図3-10(b)および図3-11の再結晶粒が生じた場所は、図3-11および図3-15に

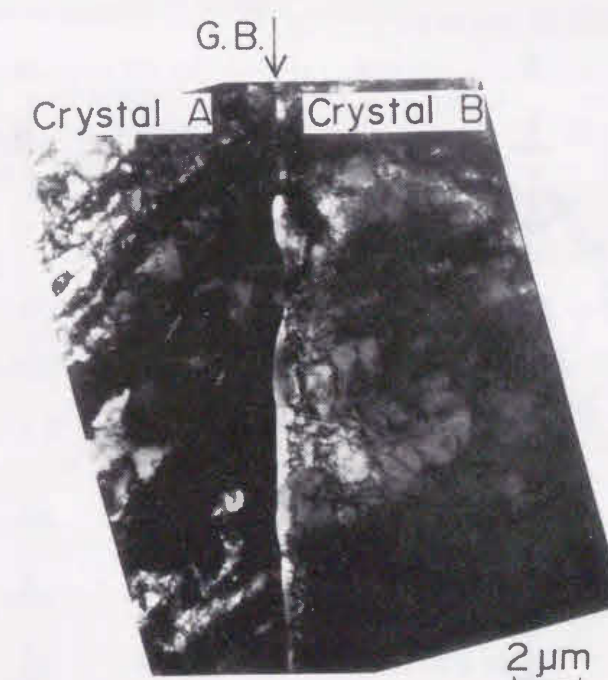


図3-15 焼鈍前(図3-10(a))の粒界近傍の拡大図

見られるように変形時にすでに転位の少ない領域(粒界に沿う結晶A側の白く見える部分)が $0.3 \sim 0.4 \mu\text{m}$ と幅は僅かであるが形成されて、粒界がウェーブしている。このように、旧粒界が結晶A側へすでに移動しているとみなされる領域が存在することがわかった。このことは、旧粒界近傍において変形による転位間の配列が生じている可能性を示している。また、これらウェーブした粒界が昇温により、移動し、その新しい粒界は結晶Aの{111}面の軌跡とみなせる直線的な部分が多い。

これらの結果から、SIBMによる再結晶粒の形成機構について考察してみる。図3-16にSIBM機構による再結晶粒の形成過程の模式図を示す。傾角粒界(傾角成分をもつ粒界でも可能)をもつ双結晶において引張変形によって刃状成分の多い転位が粒界に侵入・集積する結晶A側に変形帯が形成したとする(同図(a))。この双結晶を加熱すると、変形帯が粒界と鋭角に交わった領域において、旧粒界(変形で刃状転位が侵入して角度が変化している)が粒界移動を生じ、転位の非常に少ない $\triangle PQR$ 領域すなわち再結晶領域(B')が形成する(同図(b))。PR面にも一般に垂粒界が残る、面PQおよびQRの粒界は{111}面をとりやすいことがわかる。このような機構でSIBMによる再結晶粒が形成すると考えられる。

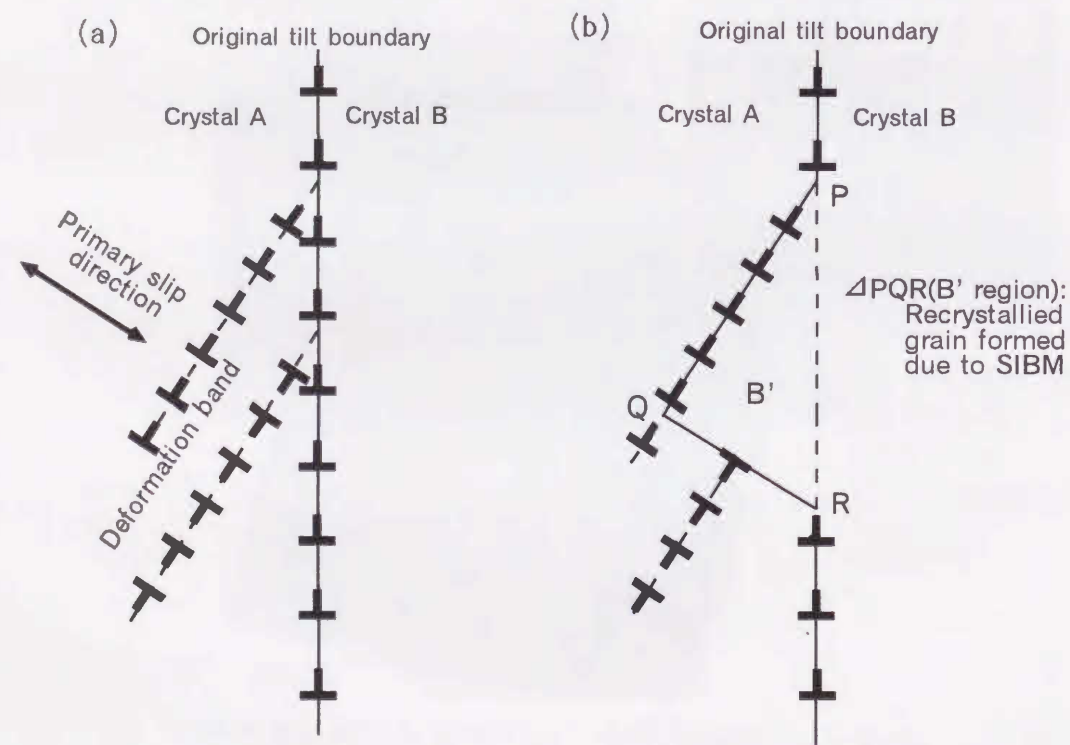


図3-16 ひずみ誘起粒界移動(SIBM)機構による再結晶粒形成過程の模式図

3.5 結言

積層欠陥エネルギーが低く、部分転位に拡張しやすい銅の結晶粒界における再結晶について調べるため、多重すべりの生じ易い、既知方位を有する99.99mass%の銅双結晶を修正帯熔融法で作製し、引張変形を与えた後、再結晶化を行った。粒界近傍において形成する再結晶粒について、試料加熱装置をもったTEMを用いて内部組織のその場観察を行った。また、同一変形双結晶試料を用い、SEMによる組成像やECPの解析などを行い、マクロからミクロの一連の観察を行って、再結晶粒の形成機構について検討した。その結果、次の結言を得た。

(1) 純刃状転位が粒界に主に侵入・集積した場合と同様、刃状成分の多い転位が粒界へ侵入・集積し、変形帯を形成する場合は、マクロな光顕およびSEM観察、さらに、ミクロなTEM観察のいずれにおいても、同様に変形帯が形成した結晶側へひずみ誘起粒界移動(SIBM)による再結晶粒が生じる。

(2) らせん成分の多い転位が侵入・集積する場合も、従来(純らせん転位)の結果と同様にマクロスケールにおいて旧粒界に沿って $\langle 111 \rangle$ 軸回転機構の再結晶粒が形成する。

(3) 積層欠陥エネルギーのかなり低い銅双結晶においては再結晶粒成長(粒界の移動)の際、頻繁に双晶が発生する。

(4) 刃状成分の多い転位が粒界へ侵入・集積する場合、ミクロな内部組織においてセル壁の形成がみられ、粒界は波状、または、階段状になる。再結晶粒はそのセル壁を侵食するようにSIBM機構による再結晶粒が形成する。

(5) 主にらせん転位が集積した粒界では、ミクロなTEM観察において再結晶化の昇温中、融点の約1/2という非常に低い温度(再結晶粒の形成前)において融解(予融解)が生じた。

(6) 多重すべりを生じる双結晶の粒界においても顕著に活動したすべり系の転位の種類や活動量の判断により再結晶粒形成機構が予測できる。

(7) 粒界に形成した再結晶粒から活動すべり系が推測できる可能性がある。

参考文献

- [1] P. A. Beck and R. Sperry : J. Appl. Phys., 21(1950), 420.
- [2] P. A. Beck : Phil. Mag., 3 (1954), 245.
- [3] R. A. Vandermeer and P. Gorden : Trans. Met. Soc. AIME, 215(1959), 577.
- [4] J. E. Bailey and P. B. Hirsch , Proc. Roy. Soc. 267 A(1962)11.
- [5] R. H. Goodenow : Trans. ASM, 59 (1966), 804.
- [6] 長島晋一 : 集合組織, 金属学新書, (1966), 56.
- [7] W. B. Hutchinson : Metal Science, 8 (1974), 185.
- [8] K. Lucke : Cand. Met. Quarterly, 13 (1974), 261.
- [9] F. Haessner and H. D. Holzer : Acta Met., 22(1974), 695.
- [10] S. P. Bellier and R. D. Doherty : Acta Met., 25(1977), 521.
- [11] Y. Inokuti and R. D. Doherty : Acta Met., 26(1978), 61.
- [12] F. Haessner : Recrystallization of Metallic Materials, ed. F. Haessner, Dr. Rieder Verlag Gmbh, Stuttgart, (1978), 1.
- [13] R. D. Doherty : ibid., 23.
- [14] 阿部光延, 小田康二, 林 征夫, 速水哲博 : 日本金属学会誌, 44(1980), 84.
- [15] 松尾宗次, 加藤弘, 伊藤邦夫, 小久保一郎, 稻垣祐輔, 長島晋一 : 金属学会
セミナーテキスト集合組織, 日本金属学会, (1981), 33.
- [16] H. W. F. Heller, C. A. Verbraak and B. H. Kolster : Acta Met., 32(1984), 1395.
- [17] F. Inoko and T. Fujita : Trans. JIM, 27(1986), 435.
- [18] F. Inoko : Proc. 7th RISO Inter. Symp., Roskilde, (1986), 373.
- [19] F. Inoko and G. Mima : Scripta Met., 21(1987), 1039.
- [20] F. Inoko, T. Fujita and K. Akizono : Script Met., 21(1987), 1399.
- [21] F. Inoko, M. Kobayashi and S. Kawaguchi : Scripta Met., 21(1987), 1405.
- [22] F. Inoko and M. Kobayashi : Proc. Interface Science, Symp., Lake Placid, (1987), c5-605.
- [23] 猪子富久治, 小林実, 川口史朗 : 日本金属学会誌, 51(1987), 1108.
- [24] 猪子富久治, 小林実, 瀬島淳, 巽宏平, 飯井政博 : 日本金属学会誌, 52(1988),
1169.

- [25] 猪子富久治 : 日本金属学会会報, 33(1994), 1505.
- [26] A. Berger, P. -J. Wilbrandt, F. Ernst, U. Klement and P. Haasen : Progress
in Materials Science, 32(1988), 1.
- [27] 有光隆 : 大阪大学博士学位論文, (1989), 1.
- [28] A. R. Ubbelohde : The Molten State of Matter, John Wiley & Sons, (1978), 309.
- [29] 猪子富久治, 田上稔, 吉川貴士 : 日本金属学会誌, 54(1990), 493.
- [30] F. Inoko T. Hama, M. Tagami and T. Yoshikawa : Ultramicroscopy, 39(1991), 118.

第4章 同一旧粒界をもち引張方向の異なる 銅双結晶における活動すべり系と 再結晶粒の形成との関係

4.1 緒言

本章では粒界構造の等しい粒界面を持つ銅双結晶の粒界における再結晶粒形成に及ぼす活動すべり系の影響について述べる。

第3章において双結晶の粒界に刃状成分の多い転位が侵入・集積し、変形帯が形成するとその変形帯に沿ってひずみ誘起粒界移動(SIBM)機構による再結晶粒が、バルク試料および薄膜試料ともに形成することがわかった。これは、猪子らによる傾角粒界[1][2]を有する双結晶の結果と一致する。また、3章においてらせん転位が粒界へ侵入・集積した場合、変形マトリックスの $\langle 111 \rangle$ 軸回転した方位を持つ再結晶粒が形成した。そして、猪子らはねじり粒界[3]-[5]を有する双結晶において、30%付近の引張変形を与え、その後、焼鈍・再結晶化を施すと、変形マトリックスの4つの $\langle 111 \rangle$ 軸のいずれかの軸で回転した方位を持つ $\langle 111 \rangle$ 軸回転機構による再結晶粒が多く形成したことを報告している。

上述の研究では活動すべり系の変化に加えて、元の粒界の構造も異なる試料を用いているので、これらの結果からだけでは、粒界近傍において形成する再結晶粒が、元の粒界、すなわち変形前の粒界の構造に依存するのか、変形によって活動するすべり系の種類と量によるのか、両者の影響を明瞭に区別できないところがあった。

そこで、本章では粒界における再結晶粒の形成について、活動すべり系の影響について検討するために、単一の既知方位の大きな銅双結晶(同じ粒界構造および成分結晶を持つ)から、引張方向が異なる3種類の双結晶引張試料を作製し、これらの試料にそれぞれ30%の引張ひずみを与え、活動すべり系の種類と量を変化させた。その後、それらの試料を同一条件で再結晶化することで、同じ元の粒界構造(少なくとも巨視的には)の粒界において、すべり活動の相違によってどのように再結晶粒の形成が変わるかについて調べた。

4.2 実験方法

傾斜型移動電気炉によって、平板状($80 \times 200 \times 4 \text{ mm}^3$)の大きな純度99.99 mass%の銅双結晶を作製した。図4-1において破線で示すように単一の銅双結晶材をY-Z平面に平行に分割し、前方側を本章の実験に用い、後方側を第5章で述べる予融解に関する実験に用いた。この双結晶から引張方向(T.D.)が粒界面(X-Z平面)に対して平行(試料GB-P)、垂直(GB-N)および $\pi/3$ rad傾いた(GB-T)3種類の引張試料(平行部 $14 \times 8 \times 1.3 \text{ mm}$)を放電加工機により切り出し、電解研磨(研磨液: 30% 磷酸水溶液)をして引張試験に供した。これら3種類の引張試料にそれぞれ5%の引張ひずみ(ひずみ速度 $2.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)を与え、粒界近傍において活動したすべり帯を光顕により観察した。その後、さらに、合計30%の引張ひずみをそれぞれの試料に与え、粒界近傍において活動したすべり帯を再び光顕によって観察し、変形の増加(5%から30%)における活動すべり帯の変化を調べた。その後、これら3種類の試料をそれぞれ同一条件(673K-240s)で焼鈍した。焼鈍後、腐食(王水)によって{100}面のエッチピットを形成させ、SEMを用いて初期段階の再結晶粒の方位を求めるとともに、それらの形成の仕方および形状についても調べた。

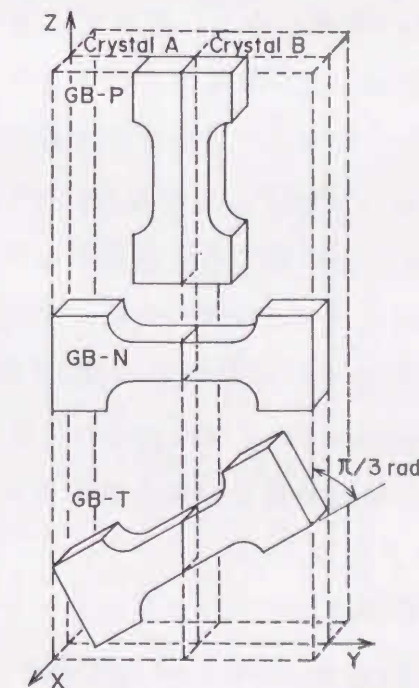


図4-1 同一粒界をもち引張方向の異なる3種類の引張試料の模式図

4.3 実験結果

4.3.1 変形挙動

引張方向の異なる3種類の銅双結晶試料の初期方位を図4-2に示す。この双結晶における成分結晶AとBとの方位関係はX-Y平面に対してほぼ鏡面对称の関係にあり、3軸方向(X, Y, Z軸)は互いにそれぞれ等しい方位となる。引張方向は、試料GB-PがZ軸方向であり、すなわち、粒界面に平行であり、試料GB-NがY軸方向(粒界面に垂直)、試料GB-TがZ軸より $\pi/3$ rad傾いた方向である。それゆえ、3種類の試料は弾性変形内は異方性が少ないが、塑性変形域においては顕著な異方性が期待できるという特徴を持っている。それぞれの試料における成分結晶の主すべり系のバーガスベクトルの模式図を図4-3に示す。これにより、3種類の試料における主すべり系のすべり面および(または)すべり方向がそれぞれ異なった関係を有していることがわかる。例えば、試料GB-P(図4-3(a))の主すべり系はP1D1AおよびP1D1Bであり、それぞれ主すべり系が活動すると両成分結晶ともに粒界へはらせん成分の多い転位が粒界面に平行に、粒界面上ではほぼ $\pi/2$ radに交差しながら侵入・集積し合う。そして、主すべり系同士の N_{11} 値は大きく、塑性的ひずみの適合性も良い双結晶ではあるが、両主すべり系の活動によって塑性変形が進行すると、粒界面にほぼ垂直な軸の回りに両成分結晶が互いに逆回転し、新しいねじり成分が粒界に加わる(ねじり角は減少する)ようになる。その結果、粒界におもて面とうら面で異なる局所応力が発生するタイプの双結晶である。しかしながら、試料GB-N(同図(b))は主すべり系(P2D2AおよびP4D6B)が活動すると両成分結晶とも混合転位が粒界へ侵入・集積し、さらに、試料GB-T(同図(c))では主すべり系(P4D4AおよびP4D5B)の活動により、結晶A側はP4面上で刃状成分の多い転位が、結晶B側はP4面上でらせん成分の多い転位が粒界面に平行に侵入・集積する試料となる。

これら3種類の試料の成分結晶AおよびBにおける主すべり系および主な2次すべり系のシュミット因子(m値)を表4-1にそれぞれ示す。試料GB-Pの結晶Bおよび試料GB-Tの結晶Aにおいては主すべり系の次にシュミット因子の大きい

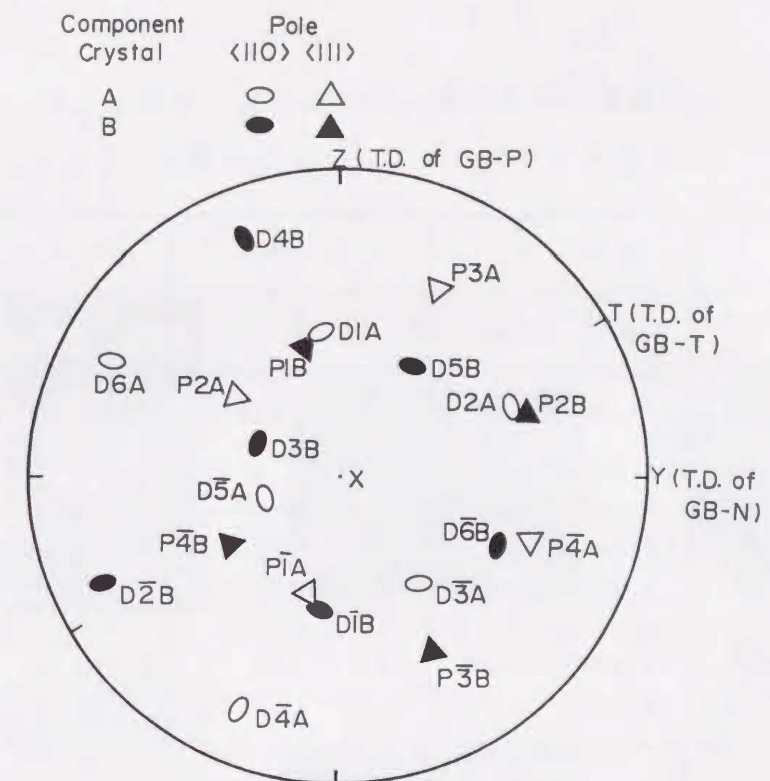


図4-2 双結晶試料の初期方位を示したステレオ投影図

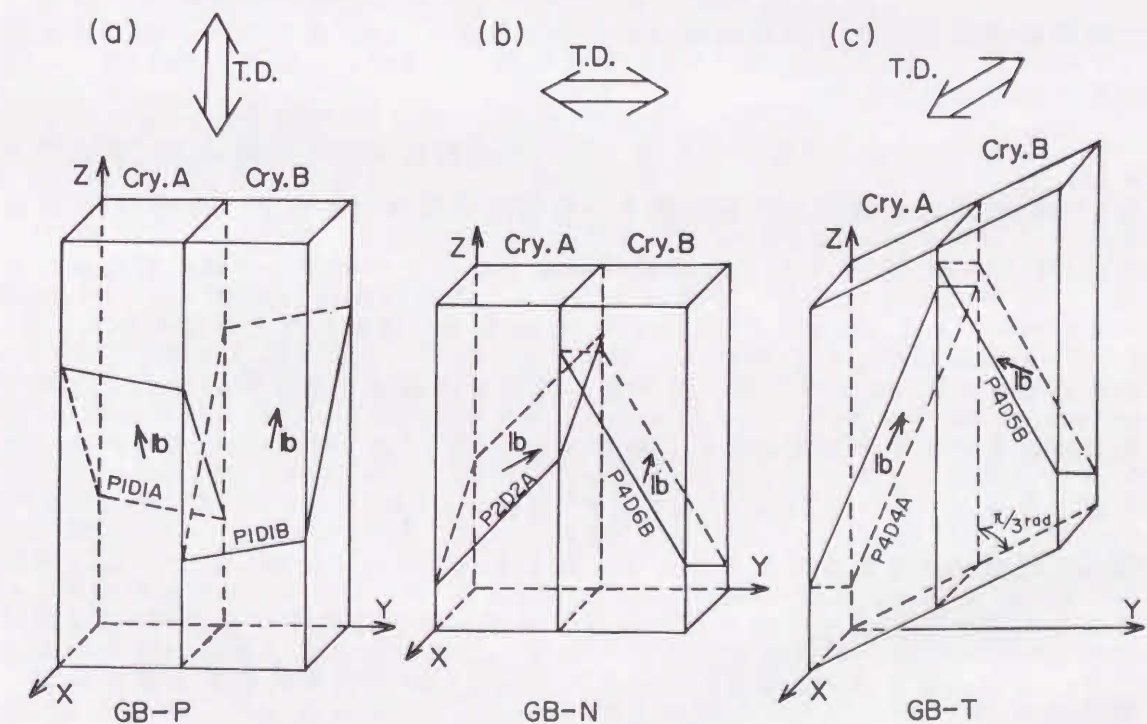


図4-3 3種類の引張試料における主すべり系のバーガスベクトルの模式図

表 4-1 3 種類の引張試料における主すべり系および
2 次すべり系とそのシュミット因子

試料	GB-P		GB-N		GB-T	
結 晶	A	B	A	B	A	B
主すべり系と シュミット因子	P1D1A 0.50	P1D1B 0.50	P2D2A 0.48	P4D6B 0.47	P4D4A 0.44	P4D5B 0.48
二次すべり系 と シュミット因子	P3D3A 0.46	P3D5B 0.49	P4D5A 0.39	P2D3B 0.39	P1D2A 0.43	P2D1B 0.44
	P2D4A 0.39	P4D4B 0.33	P3D6A 0.38	P3D2B 0.34	P3D6A 0.38	—

2 次すべり系(GB-P の P3D5B および GB-T の P1D2A)のシュミット因子がそれぞれの主すべり系の値とほとんど等しいために、双結晶の場合、粒界近傍においては隣接結晶粒の影響(塑性ひずみの適合性や局所応力の発生[6][7]など)[8][9]によって変形初期においても粒界近傍では主すべり系よりも2次すべり系の方が顕著に活動する可能性がある。

図 4-4 にこれら 3 種類の試料の 5 % 引張変形後のおもて面(上段)およびうら面(下段)の粒界近傍における活動すべり帯の顕微鏡写真を示す。試料 GB-P のおもて面(同図(a)上段)においては両成分結晶ともマトリックス全域にわたって主すべり系 P1D1A($m=0.50$)および P1D1B($m=0.50$)が顕著に活動したとみなせる。しかし、結晶 A 側の P1D1A のすべり帯は粒界まではあまり達せず、粒界の極めて近傍では隣接結晶 B の主すべり系との N_{ij} 値が大きい($N_{ij}=0.78$) P2D4A の活動があったと判断できる。一方、試料 GB-P のうら面(同図(a)下段)においては主すべり系 P1D1A および P1D1B が粒界近傍からマトリックスにかけて主に活動し、さらに、両成分結晶とも隣接結晶の主すべり系との N_{ij} 値が大きい 2 次すべり系 P2D4A(P1D1B との $N_{ij}=0.78$) および P4D4B(P1D1A との $N_{ij}=0.83$) がそれぞれ粒界近傍で活動したとみなされる。

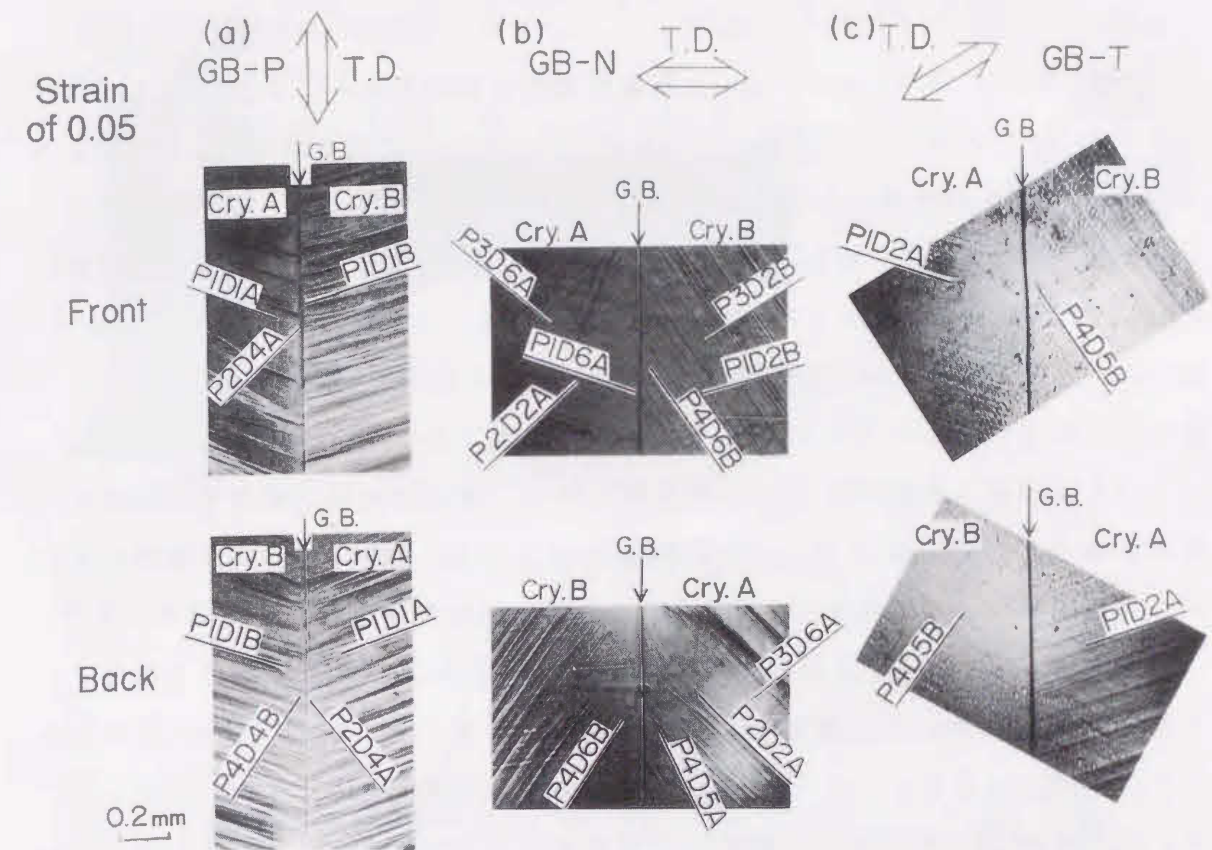


図 4-4 5%引張変形後の活動すべり帯の顕微鏡写真(上段:おもて面、下段:うら面)
(a)試料 GB-P、(b)試料 GB-N、(c)試料 GB-T

次に、試料 GB-N のおもて面(図 4-4 (b)上段))において結晶 A 側では主すべり系 P2D2A($m=0.48$)がほぼ全域にわたって均一に活動し、粒界から少し離れて 2 次すべり系 P3D6A($m=0.38$)が、さらに、粒界の極く近傍において隣接結晶の主すべり系 P4D6B との N_{ij} 値($=0.90$)が大きい P1D6A が活動したこともわかる。結晶 B 側では主すべり系 P4D6B($m=0.47$)および P1D2B(P2D2A との $N_{ij}=0.85$)の活動が粒界へ達し、粒界から少し離れた領域においては 2 次すべり系 P3D2B($m=0.34$)も活動したとみなされる。うら面(同図(b)下段)においては、結晶 B 側で主に主すべり系 P4D6B のみが顕著に活動したとみなせる。結晶 A 側では粒界の極く近傍でのみ P4D5A($m=0.39$)が活動したとみなせる。これは、隣接結晶 B において P4D6B の活動が顕著であり、この P4D6B と N_{ij} 値が非常に大きい($=0.97$) P4D5A の活動が促されたと

判断できる。また、粒界からマトリックスにわたって主すべり系P2D2Aが活動したと判断でき、さらに、粒界から少し離れた領域ではP3D6Aの活動も観察できる。

最後に、試料GB-Tのおもて面(図4-4(c)上段)では結晶AにおいてP1D2A($m=0.43$)が主すべり系P4D4A($m=0.44$)よりも優先的に活動した。これは結晶Bの主すべり系P4D5Bのシュミット因子($m=0.48$)がP4D4Aのものよりも大きく、P4D4Aより早く活動し、そのため、P4D5Bとの N_{ij} 値($=0.74$)が比較的大きいP1D2Aが主すべり系P4D4Aより顕著に活動したとみなされる。結晶B側は主すべり系P4D5B($m=0.48$)が広い範囲にわたって活動したとみなされる。また、この試料のうら面(下段)でもP1D2AおよびP4D5Bが顕著に活動し、他の2種類の試料と異なり、おもて面とうら面における活動したすべり系が唯一同一である。

これら3種類の試料にさらに引張変形を施し、合計30%のひずみをそれぞれに与えた後のおもて面側のマクロ写真を図4-5に示す。試料GB-Tは巨視的にも30%の引張変形によって約 $\pi/12$ rad(15°)の結晶回転が生じたことが認められる。

図4-6にこれら試料の粒界近傍でのおもて面およびうら面における活動すべり帯の光顕写真を示す。試料GB-Pのおもて面(同図(a)上段)では5%変形時に比べて、ひずみは増加したが、活動したすべり系に大きな変化はない。しかしながら、結晶A側の粒界の極く近傍において粒界に沿ってP2D4Aの刃状成分の多い転位の激しい活動によるとみられる約0.04~0.1mm幅の黒い領域が形成した。うら面(同図(a)下段)においては、おもて面と逆に結晶B側の粒界近傍でP4D4Bの刃状成分の多い転位が激しく活動することによって黒い領域(約0.02mm幅)が形成した。さらに、うら面ではP3D5B($m=0.49$)が粒界近傍で活動したとみなせる。これら5%および30%ひずみにおける活動すべり帯の観察により、試料GB-Pのおもて面の粒界近傍では結晶A側に5%変形時からのP2D4Aの著しい活動による刃状成分をもつ転位が、結晶B側にはP1D1Bによるらせん転位が粒界へ顕著に侵入・集積し、うら面の粒界近傍では結晶A側にP1D1Aの活動によるらせん転位が、結晶B側にP4D4Bの活動による刃状成分の多い転位が粒界に著しく侵入・集積したとみなすことができる。

次に、試料GB-Nの30%変形後、おもて面(図4-6(b)上段)では5%変形時に比べて、主すべり系P4D6Bの粒界近傍での活動が衰えたために、P4D6Bとの N_{ij} 値の大きいP1D6Aの活動も少なくなり、P3D6Aの活動が増加した。そして、結晶B側

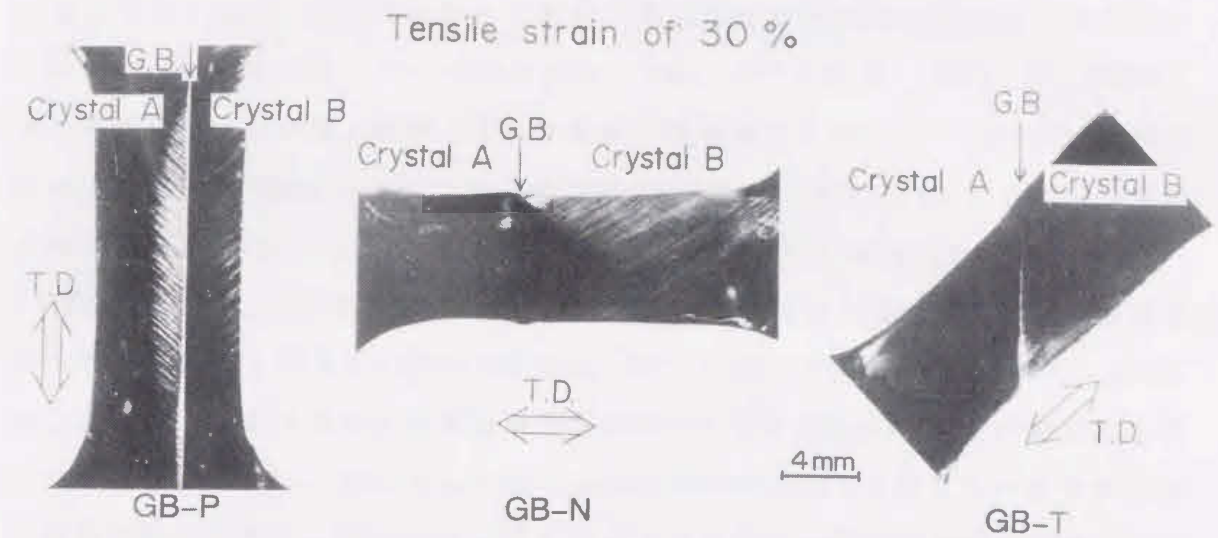


図4-5 30%引張変形後のマクロ写真

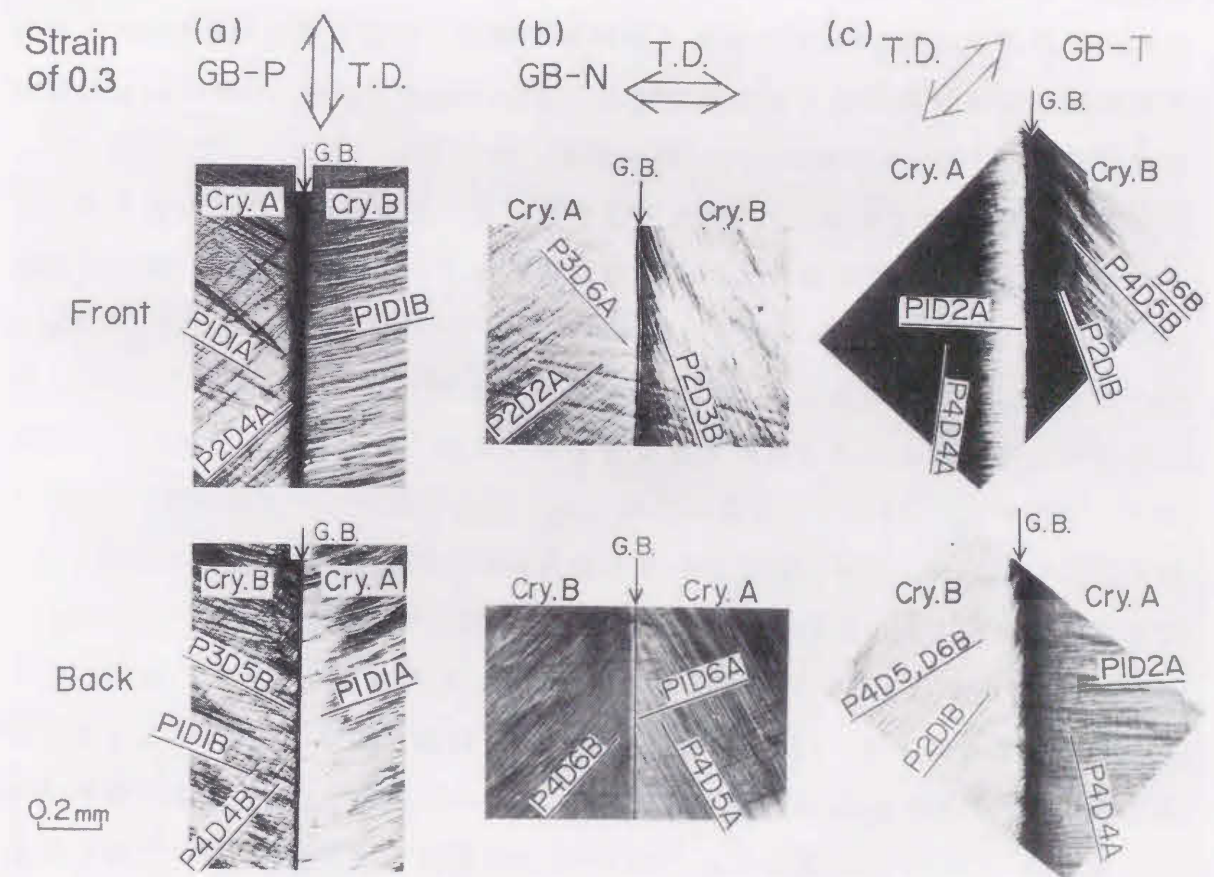


図4-6 30%引張変形後の活動すべり帯の光顕写真(上段:おもて面、下段:うら面), (a)試料GB-P、(b)試料GB-N、(c)試料GB-T

ではP3D6Aとの N_{ij} 値(0.70)が比較的大きく、シュミット因子($m=0.39$)の大きいP2D3Bが新たに活動したとみなせる。もし、主すべり系P2D2Aの活動が粒界においてP3D6Aよりも活発に活動しているなら、結晶B側においてP2D2Aとの N_{ij} 値(=0.85)が大きいP1D2Bが5%変形時に加えて激しく活動したであろう。しかし、30%変形においてP1D2Bの活動が見られなくなったことから粒界へはP2D2AよりもP3D6Aの活動の方が顕著であったことがわかる。これらのことから、GB-Nのおもて面の粒界では、結晶A側にP3D6Aによる刃状成分の多い転位が、結晶B側にはP4D6BおよびP2D3Bによるらせん成分の多い転位が主に侵入・集積したことが考えられる。試料GB-Nのうら面(同図(b)下段)の結晶B側では5%および30%変形においても主すべり系P4D6Bが粒界近傍から成分結晶全域にわたって顕著に活動したとみなせる。しかし、結晶A側では5%変形時は粒界の極く近傍でのみ活動していたP4D5Aの活動が広い領域に及んだ。さらに、粒界の極く近傍では隣接結晶のP4D6Bの顕著な活動によるP1D6A(P4D6Bとの $N_{ij}=0.90$)が著しく活動したことがわかる。これらの結果、GB-Nのうら面の粒界に対して結晶B側へはP4D6Bによる混合転位が、結晶A側へは粒界の極く近傍において顕著に活動したP1D6Aによる刃状成分の転位が侵入・集積したことがわかる。

最後に、試料GB-Tにおいて30%の引張変形によって大きく変化したことは、結晶回転による粒界面の引張軸に対する傾き角の減少である。粒界面は初め引張軸に対して $\pi/3$ radの傾きを持っていたが、結晶回転により $\pi/4$ radになった。そのため、おもて面の結晶A側において5%変形時に顕著な活動をしたP1D2Aのすべり帯と粒界面とのなす角が大きくなった。また、粒界から少し離れた領域においては主すべり系P4D4Aが顕著に活動した。結晶B側においては主すべり系P4D5Bに追加して、シュミット因子がかなり大きいP2D1B($m=0.44$)が激しく活動した。また、隣接結晶AのP1D2Aが粒界近傍において顕著に活動したため、P1D2Aと N_{ij} 値(0.80)がかなり大きいP4D6B($m=0.33$)も活動したとみなせる。その結果、粒界に対して結晶A側ではP1D2Aによる混合転位が、結晶B側ではP4D6Bによる混合転位とP4D5BおよびP2D1Bによるらせん成分の転位が主に侵入・集積したと判断できる。試料GB-Tのうら面(図4-6(c)下段)における結晶A側ではP1D2Aの活動に加えて、おもて面と大きく異なり主すべり系P4D4Aが粒界の極めて近傍においてのみ顕著に活動した。そのために粒界へは、結晶A側ではP4D4Aによる刃状成分の多

い転位が侵入・集積したとみなせる。また、結晶B側では粒界近傍で形成している変形帯らしき黒い領域において局部的に顕著なP4D5BおよびP4D6Bの活動が考えられる。その結果、P4D5BおよびP4D6Bによる混合転位が主に粒界へ侵入・集積したと考えられる。このように試料GB-Tについてもおもて面とうら面における粒界近傍での活動したすべり系は5%変形では同じであったが、30%まで変形を増加させると異なった。

上述のように、同一(同じ粒界構造および成分結晶を有する)銅双結晶であっても、粒界面に対して引張方向が異なると、ただ主すべり系が異なるだけでなく、マトリックス中および粒界近傍において活動するすべり系とそのすべり量が大きく異なり、そのため、変形によって生じる結晶回転の方向も異なり、変形後の粒界構造は変化する。また、両成分結晶の活動すべり系のらせん転位が粒界へ侵入・集積することによって生じる粒界面にほぼ垂直な軸の回りの結晶回転は粒界近傍に局所せん断応力[10]を発生させる。その結果、おもて面側とうら面側においては正・負が異なるため、一つの試料のおもて面とうら面においても活動するすべり系が異なった。もちろん、一般に、活動すべり系は同じ成分結晶で同じ変形(種類・量)を与えた場合は再現性よく活動することがわかっている(第5章参照)。

4.3.2 再結晶挙動

30%の引張変形を与えた3種類の試料をそれぞれ温度673Kにおいて240s間焼鈍した。図4-7は試料GB-Pの焼鈍後のおもて面(a)およびうら面(b)の粒界近傍におけるエッチピット像および粒界の模式図をそれぞれ示す。一点鎖線は粒界移動にともなって形成された亜粒界を示し、実線は粒界を示す。図4-7(a)からわかるように、焼鈍によって元の粒界(O.G.B.)に対し、結晶A側に波状の新しい粒界(N.G.B.)が形成した。このN.G.B.とO.G.B.に挟まれた領域cのエッチピット像はシャープであり、均一であることから、この領域は再結晶した領域(R.G.)であることがわかる。また、領域cの方位が変形マトリックスB(領域b)とほとんど等しいことから、この領域cはひずみ誘起粒界移動(SIBM)によって元の粒界が結晶A側に移動して形成した再結晶領域であることがわかる。また、粒界の移動幅はO.G.B.から50~70 μ m程度である。これは図4-6(a)の上段において粒界に沿った結晶A側のP2D4Aの顕著な活動によって形成した黒い領域に相当し、すなわち、P2D4Aによる刃状転位が粒界面に対してほぼ平行に活動した領域に対応する。一方、うら面のエッチピット像(図4-7(b))においては、おもて面とは逆に、結晶B側にSIBM機構による再結晶領域が形成した。これは、粒界へ刃状成分の多い転位が侵入・集積するP4D4Bが激しく活動した領域側へと元の粒界が移動して再結晶粒が形成したことを示す。このことは刃状成分の多い転位が粒界へ侵入・集積した結晶側へSIBM機構による再結晶粒が生じると報告した猪子らの結果[1][2][11]および第3章の結果と一致する。

さらに、うら面においてはN.G.B.上に三角形および台形の島状の再結晶粒が多数形成した。これらのN.G.B.はO.G.B.から約100 μ m離れており、これは30%変形後のうら面(図4-6(a)下段)の結晶B側の粒界近傍において顕著に活動したすべり系P3D5Bと変形マトリックスにおいて顕著に活動したP1D1Bのすべりが交差している領域の位置に相当するようである。それら島状の再結晶粒に番号をつけ、それぞれの方角を調べた。これら再結晶粒およびO.G.B.とN.G.B.に囲まれた領域(A')、さらに、変形マトリックスAおよびBの方角の<111>極図を図4-8に示す。これによって再結晶粒の多くは、SIBM機構によって形成された再結晶領域(R.G.A')の成長段階に形成された双晶(P1A'軸まわり $\pi/3$ rad(60°)回転)であることが

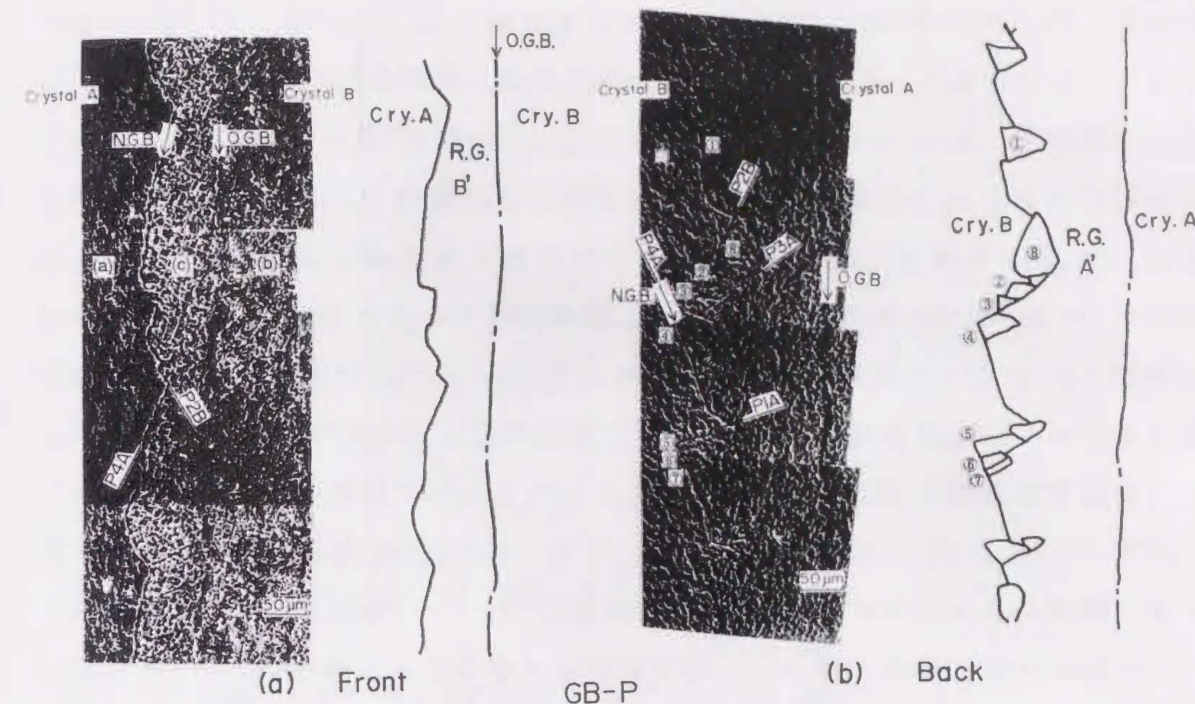


図4-7 試料GB-Pの焼鈍後(673K-240s)のSEM写真

(a)おもて面、(b)うら面

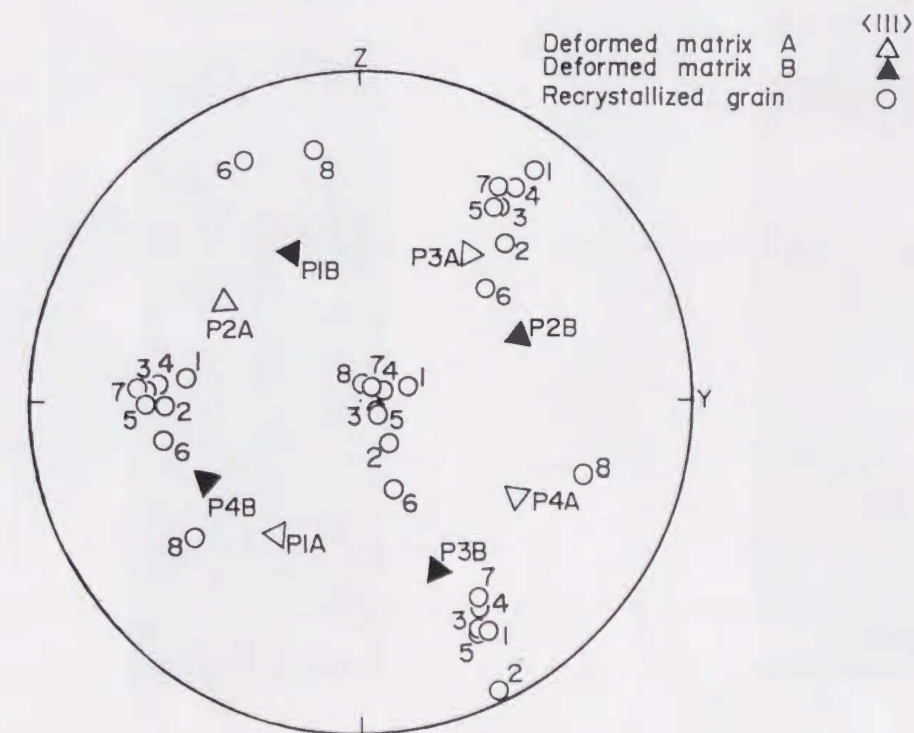


図4-8 図4-7(b)における変形マトリックスAおよびBと再結晶粒No. 1~8の方角の<111>極点図

わかる。No. 8の再結晶粒はP2B軸まわりに左へ約 $\pi/4$ rad(45°)回転した方位を持つとみなされる。これら再結晶粒の方位関係は再結晶粒の形状に対応している、すなわち、No. 1からNo. 7の再結晶粒の粒界面はP3AおよびP4A面のトレースの方向と一致しているが、No. 8の再結晶粒だけは異なっていることがわかる。また、No. 8の再結晶粒はマトリックスBの方位を $\langle 111 \rangle$ 軸(P2B)回転させた、いわゆる、 $\langle 111 \rangle$ 軸回転機構によって形成した再結晶粒とみなされる。これはP1D1BおよびP3D5Bのようならせん成分の多い転位が粒界へと侵入・集積するすべり系が多重すべりした領域において、 $\langle 111 \rangle$ 軸回転機構による島状の再結晶粒が形成したものと考えられる(次節で検討)。

試料GB-Nの焼鈍後(図4-9に示す)、おもて面側(同図(a))では結晶A側にSIBM機構によって再結晶粒が形成し(領域B')、うら面(同図(b))においても、おもて面と同様に結晶A側へSIBM機構による再結晶領域(領域B')が形成した。これは4.3.1節で述べたように、この試料は30%引張変形によっておもて面

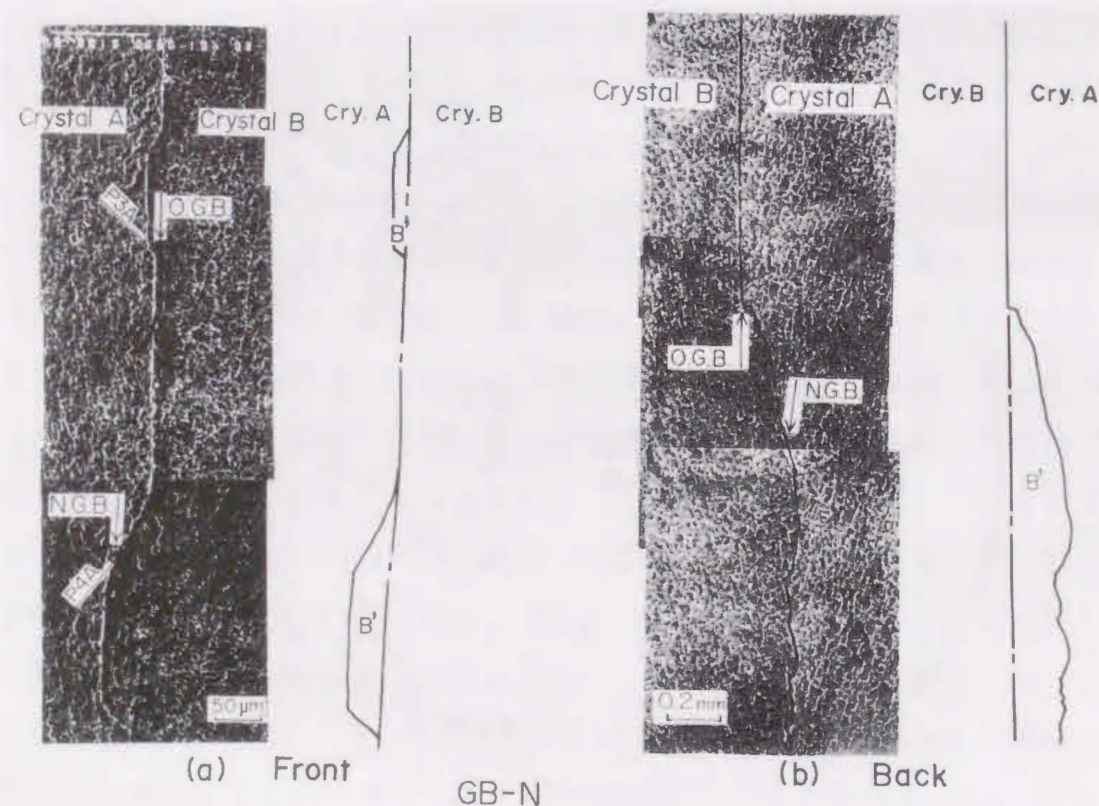


図4-9 試料GB-Nの焼鈍後(673K-240s)のSEM写真
(a)おもて面、(b)うら面

ではP3D6A、うら面ではP1D6Aの顕著な活動により粒界へは結晶A側に刃状成分の多い転位が侵入・集積したためであると考えられる。

図4-10(a)に示した試料GB-Tのおもて面におけるエッチピット像を解析すると、結晶A側においてO.G.B.に沿って島状の再結晶粒が多数形成した。これら再結晶粒No. 1からNo. 5の方位は変形マトリックスAに対して $\langle 111 \rangle$ 軸まわりにほぼ $\pi/3 \sim \pi/4$ rad($45 \sim 60^\circ$)回転した方位であり、これら再結晶粒は $\langle 111 \rangle$ 軸回転機構によって形成したとみなせる。また、うら面(同図(b))においては結晶Aの方位が結晶B側へ、そして、結晶Bの方位が結晶A側に侵入するように、すなわち、元の粒界を挟んで互いに方位が入れ替わるようにSIBM機構による再結晶領域(A'とB')が形成した。

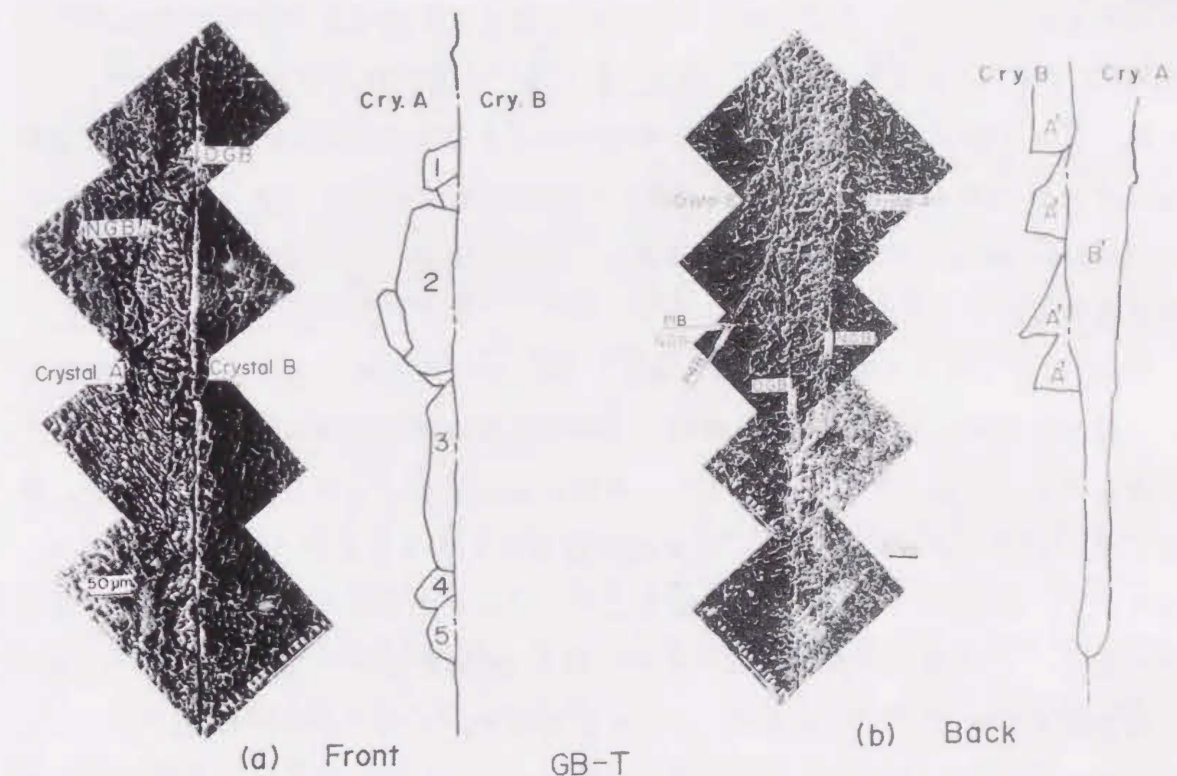


図4-10 試料GB-Tの焼鈍後(673K-240s)のSEM写真
(a)おもて面、(b)うら面

4.4 考察

このように、同一(粒界構造および成分結晶が同じ)双結晶においても引張変形
の方向が変わり、粒界近傍で活動したすべり系が異なると、粒界近傍において形
成する再結晶粒の形状および形成機構は異なった。

ここで前節(図4-8)において試料GB-Pのうら面に形成した再結晶粒No. 8の
方位がマトリックスBのP2B軸まわりに約 $\pi/4$ rad回転した方位であることがわ
かったので、この再結晶粒が $\langle 111 \rangle$ 軸回転機構によって形成したとみなし、その機
構を考える。 $\langle 111 \rangle$ 軸回転機構について唯一提唱されているモデル[12]に着目し、
検討する。再結晶粒No. 8はP2B軸まわりに回転した方位を持つので、P4B面を交
差面とするすべり系が2つ以上活動し、P2B面上でらせん転位のネットワークを
形成する必要がある。ここで図4-2からP2B面を交差面に持つすべり系はPID1B、
P3D3BおよびP4D4Bの3つである。4.3.1節において述べたように、試料GB-Pのう
ら面における結晶B側ではこれら3つのすべり系のうちPID1BおよびP4D4Bが活動
したと判断できる。この結果、P2B面上にらせん転位のネットワークを形成し、
 $\langle 111 \rangle$ 軸回転機構による再結晶粒が形成したと考えられ、猪子らによるモデル[12]
と一致する。

図4-11にこれら3種類の試料のおもて面およびうら面における粒界近傍にお
いて顕著に活動したすべり系と形成した再結晶粒の形状の模式図を示す。ここで
活動したすべり系のアンダーラインが実線の場合はらせん成分の多い転位が、破
線は刃状成分の多い転位が、一点鎖線は混合転位が粒界に侵入・集積するすべり
系を示す。同図が示すように、活動したすべり系と形成した再結晶粒との関係を
調べると、刃状成分の多い転位が粒界へ侵入・集積するすべり系が顕著に活動し
た成分結晶側へSIBM機構による再結晶粒が形成したことがわかる。また、ら
せん成分の多い転位が侵入・集積するすべり系に加え、その他のすべり系が活動
した(二重すべり)領域では粒界に沿って島状の再結晶粒が形成したことがわかる。
このことから、少なくとも、このひずみ段階における粒界近傍の再結晶粒の形成
は、元の粒界構造に関係なく、活動すべり系の種類と活動量に依存して大きく変
化することがわかる。

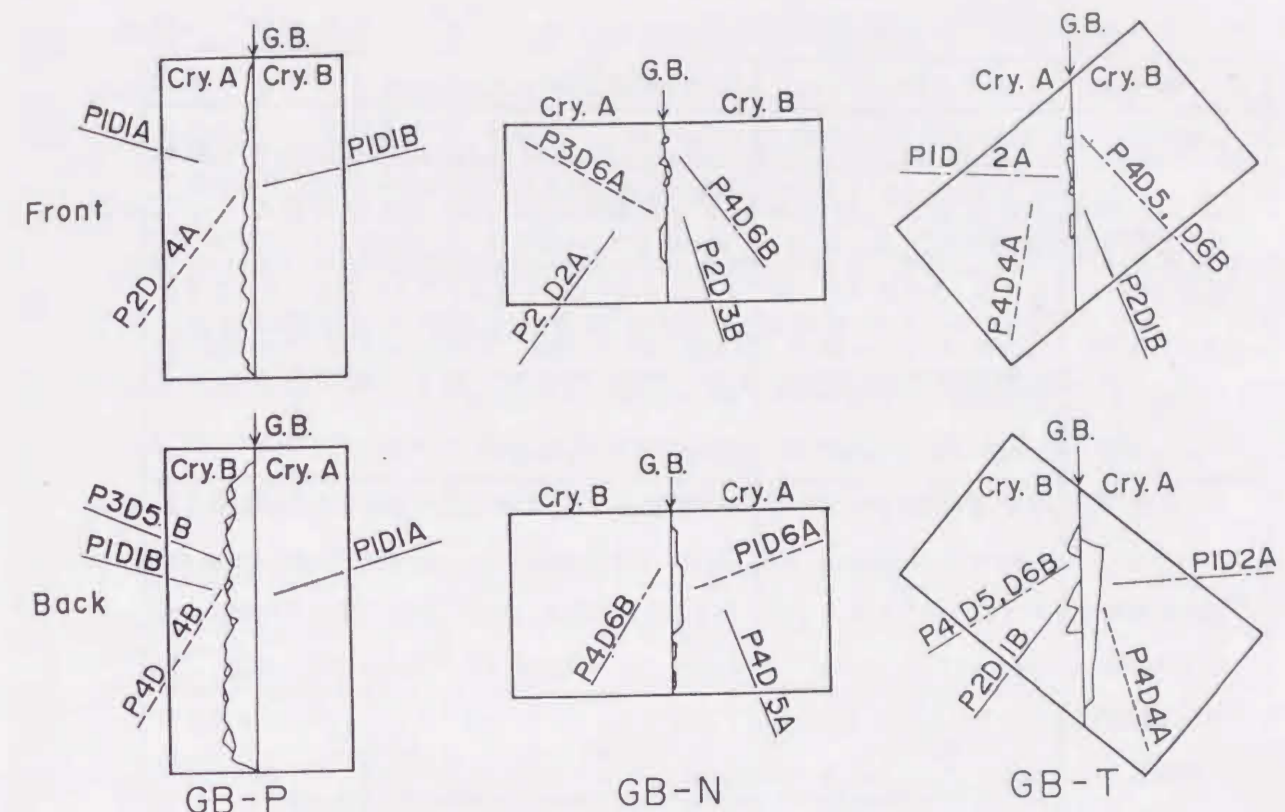


図4-11 粒界近傍において顕著に活動したすべり系および
形成した再結晶粒の形状の模式図

ここで、もう少し詳しく、表4-2にそれぞれの試料における5%および30%
変形時の活動したすべり系、そのすべり系の活動によって粒界へ侵入・集積する
転位の種類、そのすべり系の活動した因子、および再結晶粒の形成機構の一覧を
示す。5%および30%変形に至って活動したすべり系の刃状成分の多い転位が粒
界へ侵入・集積した場合(例えば、GB-Pおもて面のP2D4Aあるいはうら面のP4D4B)、
そのすべり系の活動した成分結晶側へSIBM機構による再結晶粒が生じている
ことがわかる。一方、粒界に対してらせん成分の多い転位が5%から30%変形に
およんで侵入・集積し、また、多重すべりが粒界近傍において顕著に活動した粒
界近傍においてにおいて $\langle 111 \rangle$ 軸回転機構による再結晶粒が形成したことがわか
る。言い替えれば、らせん転位が多く粒界へ侵入・集積していても刃状転位が多

表 4-2 活動したすべり系、粒界への侵入・集積転位の種類
および再結晶粒の形成機構

試料	GB-P		GB-N		GB-T	
	おもて面	うら面	おもて面	うら面	おもて面	うら面
5%変形時の 粒界近傍に おいて顕著に 活動した すべり系	P1D1A (screw P)	P1D1A (screw P)	P2D2A (mixed P)	P2D2A (mixed P)	P4D5B (screw P)	P4D5B (screw P)
	P1D1B (screw P)	P1D1B (screw P)	P1D6A (edge N)	P1D6A (edge N)	P1D2A (mixed S)	P1D2A (mixed S)
	P2D4A (edge N)	P4D4B (edge N)	P4D6B (mixed P)	P4D6B (mixed P)	—	—
30%変形時の 粒界近傍に おいて顕著に 活動した すべり系	P1D1A (screw P)	P1D1A (screw P)	P2D2A (mixed P)	P1D6A (edge N)	P1D2A (mixed S)	P1D2A (mixed S)
	P1D1B (screw P)	P1D1B (screw P)	P2D3B (screw S)	P4D6B (mixed P)	P4D5B (screw P)	P4D4A (edge P)
	P2D4A (edge N)	P3D5B (screw S)	P3D6A (edge S)	P4D5A (screw S)	P2D1B (mixed S)	P2D1B (mixed S)
<111>軸 回転機構	—	結晶B側	—	—	旧粒界上	—
SIBM機構 (ひずみ誘起 粒界移動)	A側へ移動	B側へ移動	A側へ移動	A側へ移動	—	A側へ移動 B側へ移動

注) そのすべり系が活動した大きな因子が、主すべり系のものをP、2次すべり系のものをS、主すべり系とのNij値が大きいものをNと表す。

edge, screwおよびmixedは、すべり系の活動により粒界へ侵入・集積する転位の種類がそれぞれ刃状転位、らせん転位および混合転位であることを示す。

く侵入・集積した粒界はSIBM機構によって再結晶粒が生じ、<111>軸回転機構による再結晶粒は生じにくいようである。

最後に、再結晶過程において結晶方位が元の粒界を挟んで入れ替わったメカニズムを考える。この現象の過程の模式図を図4-12に示す。まず、引張変形によって粒界に対して両方の成分結晶側とも刃状転位が互いに侵入・集積した場合、焼鈍によって粒界においてSIBM機構による再結晶粒が両方の結晶側へ局所的に形成し、O.G.B.の位置には亜粒界(一点鎖線)が残る(同図(a))。さらに焼鈍すると、それら粒界は刃状転位が侵入・集積し、転位密度の多い領域(斜線部)へ移動し、再結晶化を進行する。そのために、両成分結晶側の再結晶粒同士(A'とB')が接するとその亜粒界部分は新しい粒界(元の成分結晶が入れ換わった粒界)となる(同図(b))。さらに、再結晶化が進むと結晶B側へ進行した再結晶領域A'は合体(同図(c))する。この結果は、アルミニウム双結晶の場合[1]ともよく一致している。

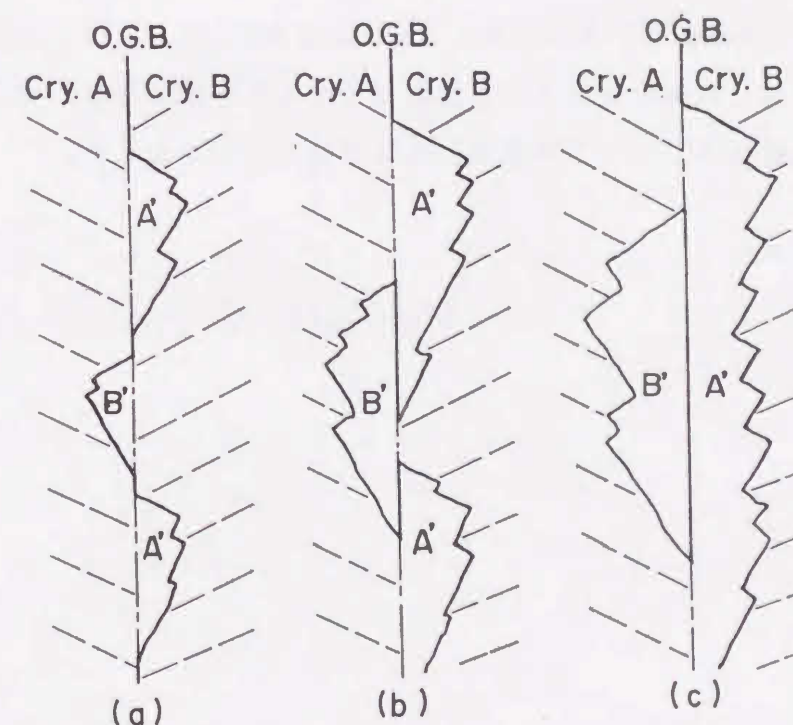


図 4-12 ひずみ誘起粒界移動(SIBM)機構による再結晶粒の成長過程における成分結晶の入れ替わり過程の模式図

4.5 結言

旧粒界の構造が同一である99.99mass%銅双結晶から、引張方向が粒界面に対して平行、垂直および $\pi/3$ rad傾いた方向の3種類の引張試料をとり、30%の引張変形を与え、粒界近傍において活動したすべり系の相違が粒界近傍の再結晶粒形成におよぼす影響を調べた結果、次のことが明らかになった。

(1) 元の粒界構造および成分結晶の方位関係が同じでも、変形中に働く活動すべり系(変形履歴)が異なれば粒界構造も変化し、粒界近傍に形成する再結晶粒の形状および形成機構は大きく異なる。

(2) 粒界近傍に形成する再結晶粒は粒界面に刃状成分の多い転位が粒界へ侵入・集積するすべり系が顕著に活動した結晶側へSIBM機構による再結晶粒が形成する。また、 $\langle 111 \rangle$ 軸回転機構による再結晶粒形成は、らせん成分の多い転位が粒界へ侵入・集積するすべり系があり、粒界近傍で多重すべりが生じた領域に生じる。

(3) 巨視的に顕著な変形帯が形成しなくても刃状成分の多い転位が粒界に侵入・集積する場合は、SIBM機構による再結晶粒が形成した。

参考文献

- [1] 猪子富久治, 小林実, 川口史朗: 日本金属学会誌, 51(1987), 1108.
- [2] F. Inoko and M. Kobayashi: Proc. Interface Science Symp., Lake Placid, (1987), C5-605.
- [3] F. Inoko and T. Fujita: Trans. JIM, 27(1986), 435.
- [4] F. Inoko and G. Mima: Scripta Met., 21(1987), 1039.
- [5] F. Inoko, T. Fujita and K. Akizono: Script Met., 21(1987), 1399.
- [6] R. E. Hook and J. P. Hirth: Acta Met., 15(1967), 535.
- [7] R. E. Hook and J. P. Hirth: Acta Met., 15(1967), 1099.
- [8] 猪子富久治: 日本金属学会会報, 31(1992), 123.
- [9] 猪子富久治: 軽金属学会誌, 30(1980), 512.
- [10] F. Inoko, K. Akizono and G. Mima: J. Crystal Growth, 24/25(1974), 407.
- [11] 猪子富久治, 小林実, 瀬島淳, 巽宏平, 飯井政博: 日本金属学会誌, 52(1988), 1169.
- [12] 猪子富久治, 栗本政雄, 榎原恵蔵: 日本金属学会誌, 54(1990), 642.

第5章 塑性変形した同一旧粒界をもつ銅双結晶 薄膜の粒界における活動すべり系と 粒界予融解との関係

5.1 緒言

Balluffiら[1][2]は高純度アルミニウム材を用いてTEMによる詳細な粒界構造の実験を行っている。彼らは文献[1]において $\Sigma 5 \langle 100 \rangle$ 粒界をもつアルミニウムにおいては粒界予融解が生じないと報告している。また、BalluffiとMaurer[3]はプレート状の銅および銀の上にそれぞれの球状金属を乗せ、融解温度を調べた結果、それぞれ $0.96T_m$ および $0.99T_m$ まで融解は生じなかったことを報告している。

しかしながら、緒論および第3章の一部で述べたように、著者らは30%引張変形した銅双結晶から薄膜を作製し、TEM内で昇温しながら、再結晶粒の形成を観察していた際に、粒界が融点(T_m 〈注1〉)の約半分($0.5T_m$)という極端に低い温度で再結晶を生じないで、融解・蒸発することを見つけた[4][5]。この現象は、同一試料では再現性がある。

塑性変形した銅の粒界が融点の半分の温度で融けるということがわかると、例えば、銅の高温変形での脆化や超塑性の問題に対する機構の解明に格段の明るさがでてくる。

〈注1〉 T_m : 薄膜試料金属におけるバルク材の融点を表し、表5-1に本論文において取り扱う金属材料の融点を一覧する。

表5-1 大気圧における融点[K]

	Cu	Al	Ag	Ni	Zn
融点	1356	933	1234	1726	693

そこで本章(第5章)から第8章までにわたって粒界予融解に関する基礎的な研究を行った。

本章では、まず、粒界構造の影響を取り除き、粒界の予融解現象が粒界近傍に侵入・集積する転位の種類によってどのような影響を受けるかを調べるために、同一旧粒界(粒界構造および粒界を挟む成分結晶の組合せが同じ)をもつ銅双結晶試料(第4章で用いた試料と同じ)において活動すべり系の異なる試料を準備し、引張変形を与えた後、TEM内で昇温その場観察することによって粒界の予融解温度を調べる。

さらに、本章で用いた銅双結晶と同一の試料を用いた第4章の結果と比較・検討し、変形と再結晶および予融解との関連性についても検討する。

5.2 実験方法

実験に用いた銅双結晶の作製方法および30%引張ひずみを与える条件は第4.2.節において詳述したとおりである。

図4-1に示す3種類の引張試料における塑性変形後の試料表面を光顕により観察し、観察した活動すべり帯が示す変形の状態がTEM観察においても得られるように、観察した試料表面(おもて面)層の粒界部を含むように、試料観察面のうら側からエメリー紙によって研磨し、おもて面側の表面層の薄膜試片を作製した。その後、粒界近傍の内部組織がTEM観察可能な薄膜試片をTwin-jet法により作製した。これら薄膜試片をTEM内において昇温(昇温速度:約 2 K/s)、その場観察し、粒界の予融解温度を測定した。

5.3 実験結果

引張方向の異なる3種類の銅双結晶試料の共通な初期方位およびそれぞれの引張方向は、前章における図4-2に示したものと同一である。この双結晶における成分結晶AおよびBの方位は、3軸方向(X-Y-Z軸)においてそれぞれ等しく、X-Y平面に対して鏡面对称の関係にある。引張方向は、粒界に平行である試料GB-PがZ軸方向であり、試料GB-NがY軸方向で、試料GB-TがZ軸より $\pi/3$ rad傾いた方向である。それゆえ、3種類の試料は弾性変形的には異方性が少なく、塑性変形においては顕著な異方性が期待できるという特徴を持っている。その結果、各試料における主すべり系は図4-3に示すようにすべり面および(あるいは)すべり方向がそれぞれ異なった関係を有している。

3種類の試料を5%さらに30%引張変形後の粒界近傍において活動したすべり帯を観察した結果、第4章と同じ成分結晶から成る双結晶材であるため、それぞれの変形段階における変形組織は第4.3節において述べた組織を再現性良く示していることが確認できた。各試料の5%および30%引張変形によって活動したすべり帯の詳細は第4.3節において述べた通りである。この章では実際にTEM観察したおもて面側表面層の粒界近傍における活動すべり帯のみを示す。

5.3.1 粒界傾斜角 $\pi/3$ rad

粒界面に対して $\pi/3$ rad傾いた方向を引張軸にもった試料GB-Tにおける30%引張変形後の活動すべり帯の光顕写真(a)およびその観察表面層の粒界近傍の内部組織写真(b)、さらに、同一視野における昇温(673K、0.50 T_m)後のTEM写真(c)を図5-1に示す。この試料は30%引張変形によって、引張軸と粒界面との角度は、 $\pi/3$ radから $\pi/4$ radへと結晶回転が生じた。

図5-1(a)についての詳述は第4.3節にゆずり、ここでは次のことを確認する。結晶B側はマトリックスから粒界にかけて主すべり系P4D5Bが主に活動した、そのため、結晶A側の粒界近傍においては結晶Bの主すべり系との N_{11} 値(=0.74)が

大きく、主すべり系P4D4A($m=0.44$)とほぼ等しいシュミット因子をもつP1D2A($m=0.43$)の方が顕著に活動した。その後、結晶A側の粒界から離れた領域において活動していた主すべり系P4D4Aが活動したとみなされる。それらの結果、粒界へは結晶A側にP1D2Aによる混合転位が、結晶B側にはP4D5Bの活動によるらせん転位が主に侵入・集積したと考えられる。

この試料では30%の引張変形後におけるマイクロ組織(図5-1(b))においても粒界は比較的直線性を保ち、また、転位は複雑に絡まった状態であり、アルミニウムの場合のような明瞭なセル組織を示していないことがわかる。この試片をTEM内において融点の約半分の温度である673K(0.50 T_m)まで昇温すると同図(c)に

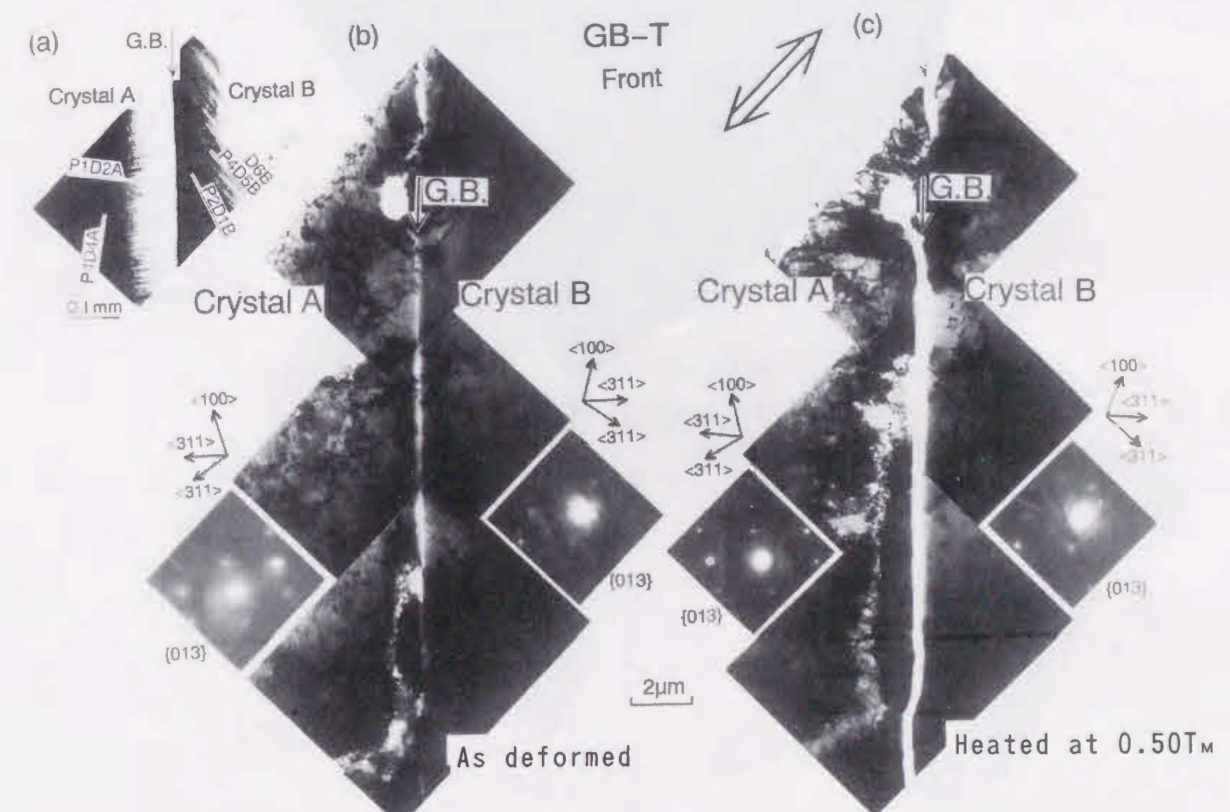


図5-1 試料GB-Tにおける30%引張変形の活動すべり帯(a)、内部組織(b)および昇温後(0.50 T_m)の同一視野写真(c)

示すように、結晶粒界において予融解が生じた。図5-2に、この試片の昇温後(図5-1(c))の低倍率TEM写真を示す。この試片の粒界予融解は粒界に沿っておよそ100 μm にもおよんでいることがわかる。

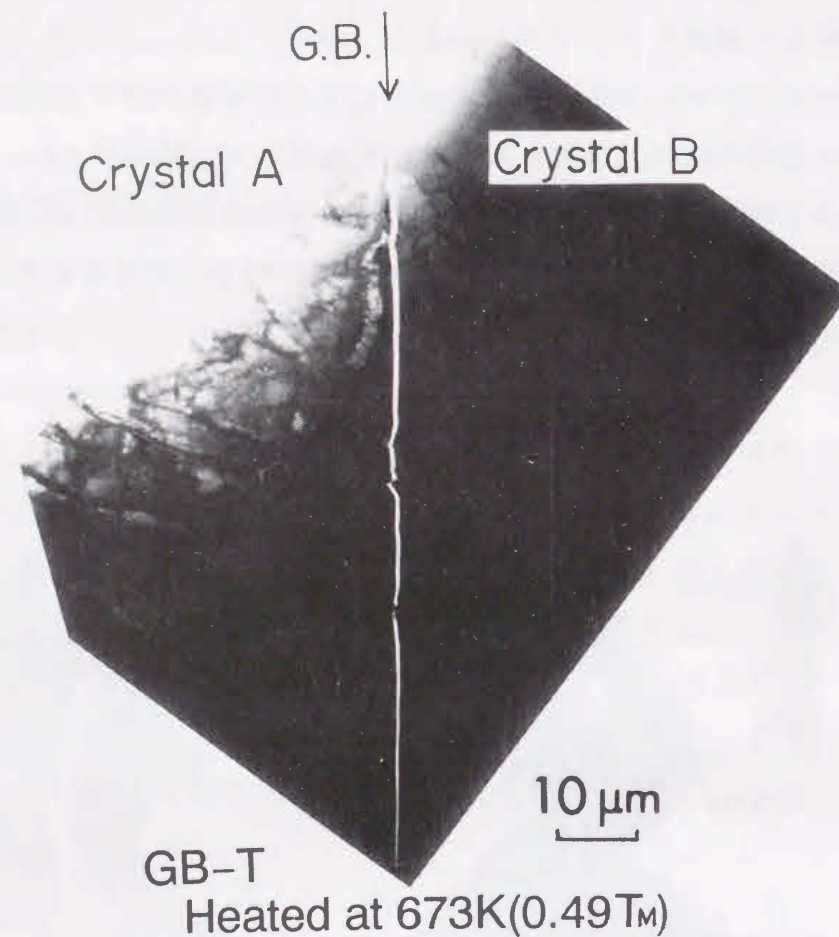


図5-2 図5-1(c)の低倍率写真

5.3.2 粒界傾斜角 $\pi/2$ rad

次に、粒界面に対して垂直方向が引張軸である試料GB-Nについて述べる。図5-3に30%引張変形後の光顕写真(a)および内部組織写真(b)、さらに、同一視野における昇温(1123K, 0.83T_m)後のTEM写真を示す。この試料は5%引張変形において両成分結晶とも、主すべり系P2D2A($m=0.48$)およびP4D6B($m=0.47$)の活動が粒界へ達し、粒界から少し離れて2次すべり系P3D6A($m=0.38$)およびP3D2B($m=0.34$)がそれぞれ活動した。その後、30%まで引張ひずみを与えると、粒界近傍における結晶A側では主すべり系P2D2AよりもP3D6Aの活動の方が顕著になった。また、結晶B側では隣接結晶Aの粒界近傍において顕著に活動したP3D6Aとの N_{ij} 値($=0.70$)が大きい2次すべり系であるP2D3B($m=0.39$)およびシュミット因子は大きくないが、同じくP3D6Aとの N_{ij} 値が0.96と非常に大きいP2D4B($m=0.27$)の活動

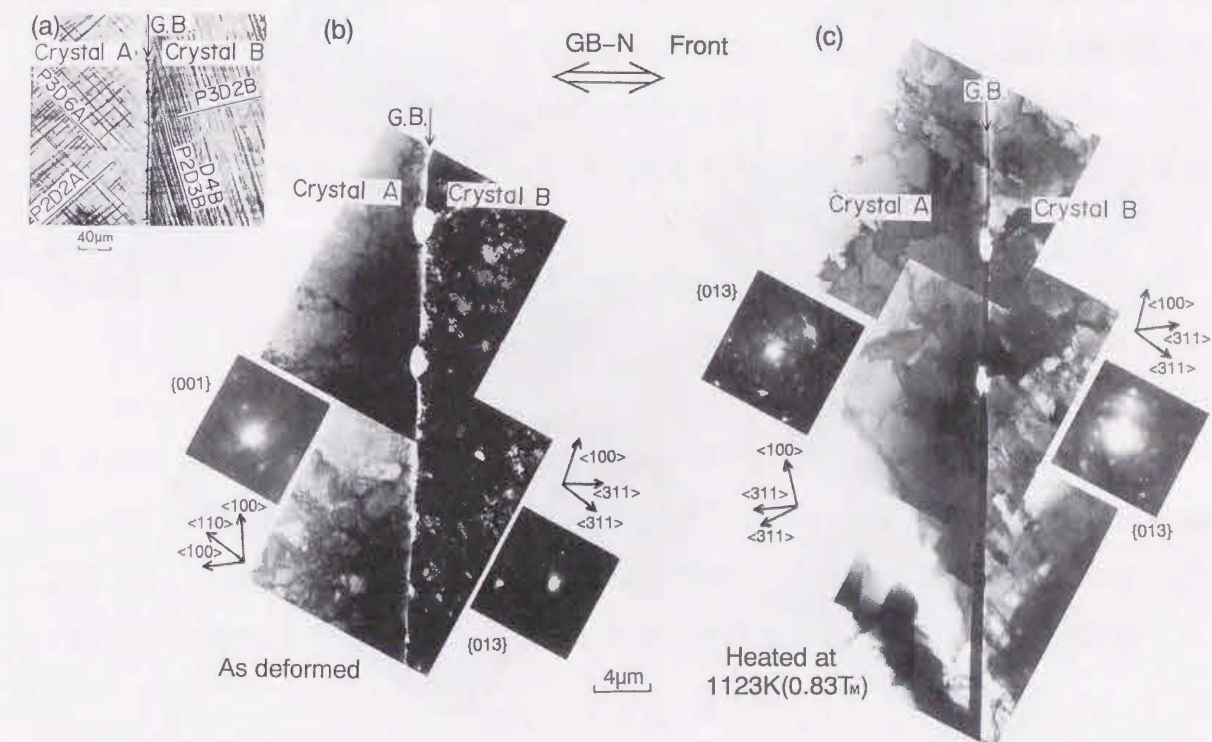


図5-3 試料GB-Nにおける30%引張変形後の活動すべり帯(a)、内部組織(b)および昇温後(0.83T_m)の同一視野写真(c)

が顕著にみられる。これらのすべり系の活動によって、この試料の粒界へは結晶A側に主に刃状転位(P3D6Aによる)が、結晶B側には混合転位(P2D3B)および刃状転位(P2D4B)が顕著に侵入・集積したとみなされる。この領域における変形後の内部組織を観察(図5-3(b))すると結晶AおよびBともアルミニウムのようなシャープなものではないが、セル壁の形成した組織がみられる。また、粒界部は粒界に沿って白い細長い領域がある。この領域は周りに比べて転位密度がかなり低い。このような内部組織を持つ試料は1123K(0.83T_m)まで昇温しても粒界の予融解は生じず(図5-3(c))、粒界は傾斜(幅広く見える)した。さらに、図5-3(b)の変形後の組織よりも昇温後の組織(同図(c))において、かなり明瞭にポリゴニゼーションが生じたことがわかる。このことは粒界予融解現象が生じた他の2種類の試料(GB-TおよびGB-P)と大きく異なる点である。また、図5-3(b)の粒界上に矢印で示した2つの白い丸(孔)は電解研磨による穴である。この穴は1123Kまで昇温しても、昇温前後においてあまり形状の変化が見られない(注2)、また、この穴に接した粒界近傍においても予融解は生じず、予融解現象に対して、この穴はほとんど影響しないことがわかる。このことは、これまでの試料についても言えることで、試料作製過程における試片の相違(Twin-jetを用いて電解研磨している時のわずかな腐食や膜厚など)が粒界予融解の主因ではないことを示唆している。

5.3.3 粒界傾斜角 θ (t' d) rad

最後に、粒界面に対して平行な引張軸をもつ試料GB-Pにおける30%引張変形後の光顕写真(a)、変形後のTEM写真(b)および同一視野における570K(0.42T_m)まで昇温後のTEM写真(c)を図5-4に示す。30%引張変形(図5-4(a))により、両成分結晶とも主すべり系P1D1A($m=0.5$)およびP1D1B($m=0.5$)が顕著に活動し

＜注2＞ むしろ、昇温後の方が小さい。これは昇温前の白い領域は穴の周囲の変形マトリックスに比べて転位密度の低い領域もコントラストの違いから写真では白くなり、穴(白い領域)が昇温後よりも大きく見える。

たことがわかる。しかし、結晶A側の粒界近傍ではシュミット因子($m=0.39$)が比較的大きく、隣接結晶Bの主すべり系との N_{ij} 値が大きい(P1D1Bとの $N_{ij}=0.78$) P2D4Aの激しい活動によって形成された黒い領域が見られる。このことから、この試料は粒界に対し、結晶A側に主にP2D4Aによる刃状転位が、結晶B側にはP1D1Bの活動によるらせん転位が侵入・集積したと考えられる。

また、変形後の内部組織の観察領域(図5-4(b))は同図(a)の白線で囲んだ領域に相当する、したがって、同図(b)における結晶A側の観察領域は、P2D4Aが顕著に活動した領域であることがわかる。この試料は光顕(マクロ)観察(図5-4(a))において粒界は直線的であるが、TEM観察すると小刻み(約1 μ mの幅)にウェーブしていることがわかる。また、らせん転位が粒界面に平行に活動した結晶B側では非常に転位がタングルした内部組織をもち、特に、粒界近傍において著しく転位が集積し、結晶境界(粒界)部の位置が確認しにくい状態である。

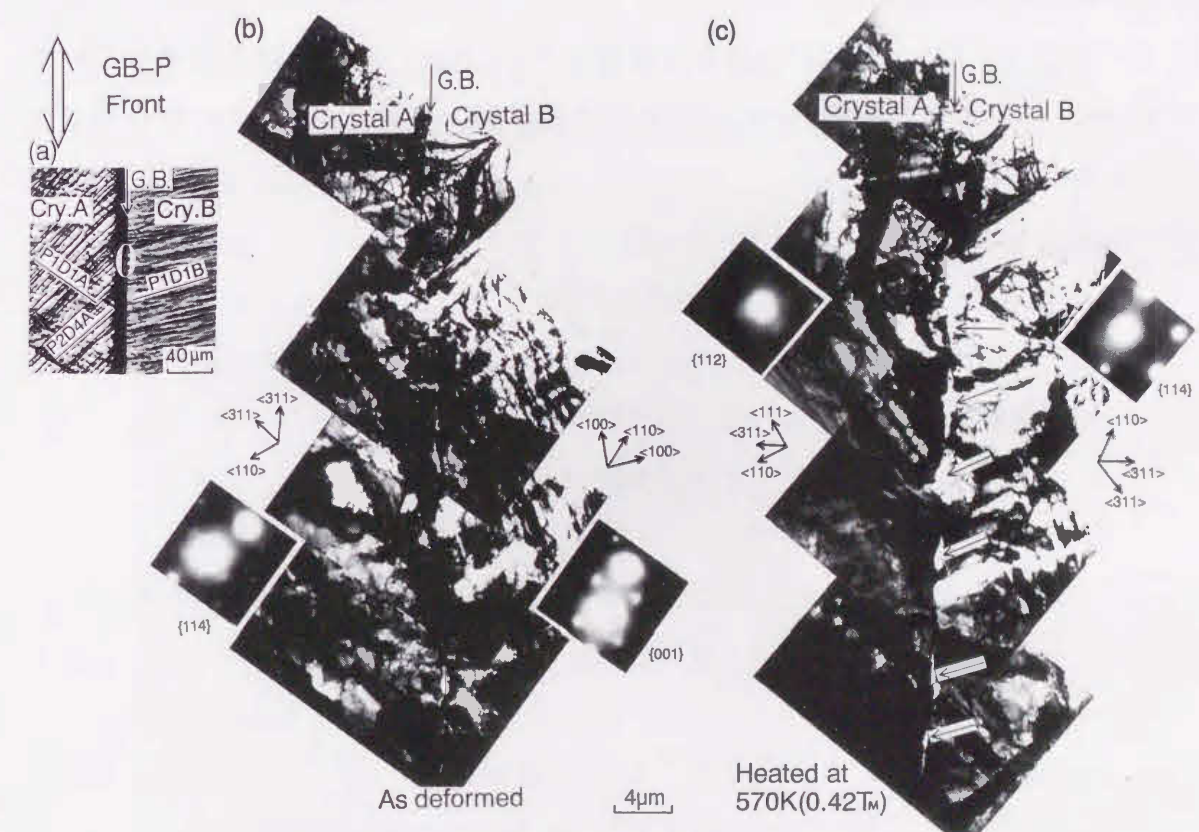


図5-4 試料GB-Pにおける30%引張変形後の活動すべり帯(a)、内部組織(b)および昇温後(0.42T_m)の同一視野写真(c)

この薄膜試片を570 K (0.42 T_m)まで昇温すると、粒界の所々(図5-4(c)の矢印で示した部分)で粒界予融解が生じた。一方、昇温しても予融解しなかった領域(矢印と矢印の間)の粒界は、昇温前において観察面に対して垂直であったが、昇温による回復の進行とともに傾斜し、幅広くなった(刃状転位が顕著に粒界へ侵入・集積した試料GB-N(図5-3(c))と同じ現象)。そのため、この試片をその後、さらに1123 K (0.83 T_m)まで昇温しても粒界予融解の進行は生じなかった。

このように、同じ成分結晶(同じ粒界)からなる銅双結晶においても、引張方向が異なると主すべり系が大きく異なるだけでなく、粒界近傍において活動するすべり系および活動の仕方が異なった。その結果、同じ成分結晶および同じ粒界面(粒界構造)をもつ双結晶における塑性変形後の粒界予融解温度は大きく異なった。その粒界予融解温度(T_m)は、粒界が引張方向に平行にある試料(図5-4)において $T_m(\text{GB-P})=0.42 T_m$ (ただし、点状の融解であり、その後、さらに昇温しても粒界の融解は伝播しなかった)であり、引張方向が垂直な試料(図5-3)においては $T_m(\text{GB-N})>0.83 T_m$ (0.83 T_m でも予融解せず)であり、引張方向が傾斜している試料(図5-1)では $T_m(\text{GB-T})=0.50 T_m$ (長さ約100 μm にも及ぶ)とそれぞれ異なった値を示した。

5.4 考察

5.4.1 活動すべり系と粒界予融解挙動の関係

これら3種類の試料における引張変形によって粒界へ侵入・集積した転位の種類と粒界の予融解温度、さらに、粒界予融解部分の状態を表5-2にまとめた。ここで、引張変形(すべり系の活動)による粒界へ侵入・集積した転位の種類に着目すると、純らせん転位(結晶B側)が粒界へ侵入・集積した試料GB-Pが最も低い温度で粒界予融解が生じ、次にらせん成分の多い転位が侵入・集積した試料GB-Tが少し高い温度で粒界予融解が生じた。また、刃状転位に着目すると、両成分結晶側とも顕著に粒界へ侵入・集積した試料GB-Nは粒界予融解が生じず、かなり刃状成分の多い転位が侵入・集積した試料GB-Pは570 K以上に昇温しても粒界予融解の進展はなかった。このことから、粒界にらせん転位が侵入・集積した場合、

表5-2 3種類の試料における粒界への侵入・集積した転位の種類、粒界予融解温度および粒界予融解の状態

粒界面に 対する引張方向	引張変形によって粒界へ 侵入・集積する転位の種類	粒界予融解 開始温度	粒界予融解 の進展
試料(GB-P) 平行	主に刃状成分(結晶A側) らせん転位(結晶B側)	570 K (0.42 T_m)	進展せず
試料(GB-N) 垂直	刃状転位(結晶A側) 主に刃状成分(結晶B側)	1123 K 以上	生じず
試料(GB-T) $\pi/3$ rad 傾斜	混合転位(結晶A側) 主にらせん転位(結晶B側)	673 K (0.50 T_m)	約100 μm

粒界予融解が生じ易く、刃状転位が侵入・集積した場合は生じにくいと言える。

さらに、本章で用いた銅双結晶材におけるひずみのない粒界について調べるために、塑性変形を施さずに、薄膜化し、TEM内で昇温、その場観察をした。

図5-5は上述した3種類の引張変形を与えた双結晶と同じ初期方位をもつが、塑性変形を与えていない粒界部における663K(0.49T_m)での加熱中(a)、および1103K(0.81T_m)まで昇温後(b)のTEM写真を示す。非常に膜厚の薄い結晶粒のエッジ部および粒界部は表面融解・蒸発が生じ、結晶A側が小さくなった(図5-5(b))。しかしながら、1103Kまで昇温しても、膜厚の分厚い領域において粒界予融解は生じなかった。

また、粒界は昇温しても観察面に対して垂直のままであり、試料GB-Nのような幅はできなかった。このように、ひずみを与えない試料においては第1章で述べた従来の原子モデルでの計算、および実測実験における予融解についての報告

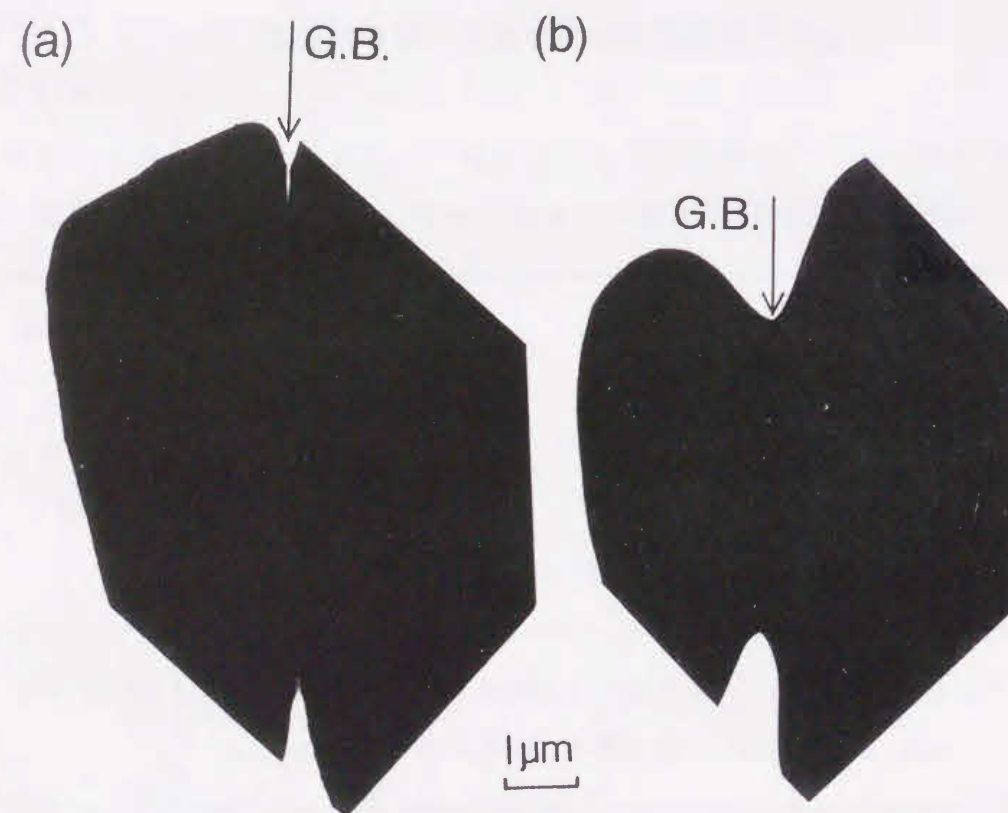


図5-5 塑性変形を施していない粒界におけるTEM写真
(a):at 663K(0.49T_m), (b):at 1103K(0.81T_m)

と同様、1103Kでは安定であり、粒界予融解温度が融点の約半分という非常に低い温度において生じる原因の一つは塑性ひずみ(粒界部への転位および空孔の侵入・集積)であるとみなされる。

一般に、液相状態では固相状態からの遷移において、体積膨張(ΔV)についてはアルミニウムで $\Delta V=6.0\%$ [6]、銅で $\Delta V=4.1\%$ [6]の増加に過ぎない。塑性変形を加えることによって導入される格子欠陥の粒界部への過飽和の侵入・集積が、粒界の予融解現象を引き起こしている可能性も考えられる。そこで、非常に概算的であるが、転位による体積膨張について見積ってみる。ここで、「転位線に沿って原子1つあたり1個の空孔が存在する」と仮定すれば、空孔による体積膨張 $\therefore \Delta V$ は次式で表せる。

$$\Delta V = \frac{\rho}{d} \cdot V_v \quad (3.1)$$

ここで、 d は銅原子の直径、 ρ は転位密度、 V_v は空孔の体積を示す。したがって、 $d=7.2 \times 10^{-10}[\text{m}]$ 、 $\rho=10^{17}[\text{m}/\text{m}^2]$ および $V_v=2 \times 10^{-28}[\text{m}^3]$ を用いると $\Delta V \approx 0.03$ となり、3%もの体積増加が見込まれる。

また、結晶(固相)が融点よりも低い温度(T_m)において液相となるためには、導入された格子欠陥(転位)による自由エネルギーの増加(ΔG_D)が、温度 T_m での液相における自由エネルギー(G_L)と固相における自由エネルギー(G_S)との差($\Delta G(T)$)よりも大きい必要がある。すなわち、

$$\Delta G_D > \Delta G(T) \quad (3.2)$$

を満足しなければならない。

ここで、自由エネルギー(G)の微分: dG はエントロピー: S 、絶対温度: T 、体積: V および圧力: p とすると、次式[7]で表せる。

$$dG = -SdT + Vdp \quad (3.3)$$

近似的に圧力(p)が一定と仮定するなら、式(3.3)は次式となる。

$$dG = -SdT \quad (3.4)$$

式(3.4)を用いると、

$$\begin{aligned} \Delta G(T) &= G_L - G_S \\ &= (G_L - G_M) - (G_S - G_M) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= - \int_{T_M}^{T_m} S_L dT + \int_{T_M}^{T_m} S_S dT \\
&= - S_L (T_m - T_M) + S_S (T_m - T_M) \\
&= (T_M - T_m) (S_L - S_S) \quad (3.5)
\end{aligned}$$

となる。ここで、 G_L 、 G_S および G_M はそれぞれ T_m における液相、固相の自由エネルギーおよび融点(T_M)における自由エネルギーであり、 S_L および S_S はそれぞれ液相および固相のエントロピーを示す。但し、 S_L および S_S の温度依存性は無視している。

また、融点($T_m = T_M$)においては次式が成立する。

$$G_L = G_S = G_M \quad (3.6)$$

すなわち、

$$H_L - T_M S_L = H_S - T_M S_S \quad (3.7)$$

と表せる。ここで、 H_L および H_S は融点における液相および固相のエントルピーである。式(3.7)より、

$$S_L - S_S = (H_L - H_S) / T_M = \Delta H_M / T_M \quad (3.8)$$

となる。ここで、 ΔH_M は融解熱を示す。式(3.8)を式(3.5)に代入すると、

$$\Delta G_{(T)} = \Delta H_M (T_M - T_m) / T_M \quad (3.9)$$

を得る。

ここで、 $\Delta H_M = 450 \text{ [J/g]}$ [8]、 $T_M = 1356 \text{ [K]}$ 、 $T_m = 650 \text{ [K]}$ ($0.5 T_M$)の値を式(3.9)に代入すると、

$$\Delta G_{(T)} = 450 \times (1356 - 650) / 1356 = 234 \text{ [J/g]} \quad (3.10)$$

一方、格子欠陥による自由エネルギーの増加： ΔG_D は

$$\Delta G_D = G_D - G_P = [H_D - T S_D] - [H_P - T S_P] \quad (3.11)$$

ここで、 G_D および G_P はそれぞれ格子欠陥を含んだ結晶および完全結晶の自由エネルギーを示す。欠陥を含んだ結晶のエントロピー(S_D)と完全結晶のエントロピー(S_P)の差を無視すれば、式(3.11)は

$$\Delta G_D \approx H_D - H_P = [E_D + p V_D] - [E_P + p V_P] \quad (3.12)$$

となり、さらに、体積変化($V_D - V_P$)は無視できると考えると、

$$\Delta G_D \approx E_D - E_P \quad (3.13)$$

となる。

ここで、粒界に侵入・集積した転位によるエネルギー増加についても概算的に見積もってみる。銅1[g]中の転位のエネルギーの増加： ΔG_D は次式で表せる。

$$\Delta G_D = E \cdot \rho / a \quad (3.14)$$

ここで E は転位の自己エネルギー[9]、 ρ は転位密度および a は密度を表し、それぞれ $3 \times 10^{-9} \text{ [J/m]}$ 、 $1 \times 10^{18} \text{ [m/m}^3\text{]}$ および $9 \times 10^6 \text{ [g/m}^3\text{]}$ をとると

$$\Delta G_D = 3 \times 10^{-9} \times 1 \times 10^{18} / 9 \times 10^6 \approx 330 \text{ [J/g]} \quad (3.15)$$

を得る。したがって、塑性変形によって $10^{18} \text{ [m/m}^3\text{]}$ 程度の転位が粒界へ侵入・集積すると、式(3.10)および式(3.15)から式(3.2)を満足することがわかる。そのため、温度650[K]において液相状態になることによって自由エネルギーの低い状態になり、その後、さらに、自由エネルギーのより低い状態(固相)になることが可能であることがわかる。

ここで、 $10^{18} \text{ [m/m}^3\text{]}$ という高い転位密度の形成する可能性について言及する。一般に、転位密度の測定に関して、エッチ・ピット法による限界は光顕で $4 \times 10^{12} \text{ [m/m}^3\text{]}$ 、レプリカ法による電子顕微鏡では $4 \times 10^{14} \text{ [m/m}^3\text{]}$ とされ[10]、透過型電子顕微鏡を用いた直接測定では $10^{17} \text{ [m/m}^3\text{]}$ 程度とされている。しかしながら、本論文のような30~40%の引張変形あるいは98%圧延変形において多重すべりが生じ、転位が高密度で絡んだ状態での測定は非常に困難であるが、逆に、測定が困難な高転位密度領域では $10^{17} \text{ [m/m}^3\text{]}$ を越えていることが予測される。この転位密度と粒界のもつ乱れ(粒界転位など)、さらには、昇温にともなう粒界への転位の移動などによって瞬間的にでも $10^{18} \text{ [m/m}^3\text{]}$ 程度の転位密度に達することは十分可能であるとみなせる。

近年、規則構造の合金である金属間化合物の薄膜においてTEM内で電子線あるいは粒子線を照射し、空孔や転位などの格子欠陥が増加することによって局所的にアモルファス(不規則)化することが報告[11]-[13]されている。このことは純金属においても不規則構造の粒界に対して、さらに塑性変形を加えることによって、より不規則化された粒界部において融点よりもかなり低い温度で粒界予融解が生じる現象と関連するかも知れない。

5.4.2 結晶粒界における再結晶と予融解の関係

単一の大きい双結晶から本章の3種類の引張試料と同時に切り出した3種類の試料に30%引張変形および焼鈍することによって得た粒界近傍での活動すべり系の種類と量に対する再結晶粒の形成についての結果(第4章)を考慮し、粒界予融解についての考察を進める。

粒界面に平行に塑性変形(30%引張ひずみ)を与えた試料GB-Pの粒界は融点の半以下の570K(0.42 T_m)の温度において点状に粒界予融解が生じた。この試料は5%の変形時から30%の変形まで粒界の極く近傍において結晶A側にP2D4Aが顕著に活動し、粒界へは主に刃状転位が侵入・集積し、一方、結晶B側へはP1D1Bによって主にらせん転位が侵入・集積したことがわかる(図4-4, 4-6あるいは図5-4)。また、この試料をバルク材で焼鈍した場合、粒界に沿って結晶A側にひずみ誘起粒界移動(SIBM)機構によって再結晶粒が形成した(図4-7)。これらのことから、結晶A側は刃状成分の多い転位が粒界へ侵入・集積したことが確認できる[14]-[19]。一方、薄膜試片においては、昇温によって点状に粒界予融解が生じた粒界部の間隔(3~5 μm)が、図5-4(a)において粒界へ達したP1D1Aのすべり帯の間隔にほぼ等しい。これはらせん転位(P1D1AおよびP1D1Bによる)が粒界へ顕著に侵入・集積したと考えられる間隔である。このことは、粒界面に対してほぼ平行にらせん転位が侵入・集積するすべり系の活動が粒界の予融解温度を低くすることを推測させる。

次に、融点のおよそ半分の温度で約100 μm にもおよんで粒界の予融解が生じた試料GB-Tのおもて面側表面層では、30%引張変形後、バルク材で焼鈍すると粒界に沿って<111>軸回転機構による島状の再結晶粒が形成した(図4-10)。このことから、この試料は粒界に対して結晶A側に主にらせん成分の多い転位が侵入・集積し、また、結晶B側においてP4D5BおよびP2D1Bの多重すべりの活動によりらせん転位のネットワークを長範囲にわたり形成したことが考えられる(第4.5節)。試料GB-Pと同様、これららせん成分の多いすべり系の多重すべりによる転位の侵入・集積が粒界構造を変化させ、空孔の形成の数を増大させ、粒界予融解を促したために、この試料においては長範囲にわたって粒界予融解が生じたと考えられる。

最後に、1123K(0.83 T_m)まで昇温しても粒界の予融解が生じなかった試料GB-Nの粒界においては、主すべり系P2D2Aの混合転位と2次すべり系P3D6Aの活動による刃状成分の多い転位が結晶A側に侵入・集積した。これは変形後のTEM組織写真(図5-3(b))においてセル壁の形成が観察できることから確認できる。また、バルク材で焼鈍すると主に結晶A側へSIBM機構による再結晶粒が生じた(図4-9)ことからわかる。この試料の薄膜における粒界は0.83 T_m まで昇温しても粒界の予融解が生じなかった。

表5-3に30%引張変形後の3種類の試料における薄膜の粒界予融解温度とその進展、および第4章で得たバルク材での再結晶粒の形成機構を一覧する。

バルク材においてひずみ誘起粒界移動(SIBM)機構によって再結晶粒が生じる粒界は薄膜における粒界予融解が生じ難く、生じても進展しない。また、<111>軸回転機構によって再結晶粒が生じる粒界では、融点の約半分の温度において粒界予融解が生じ、長い領域にわたって粒界予融解が進展するようである。

表5-2および表5-3から変形前は同じ粒界構造を有していても、塑性変形によって活動するすべり系が異なれば、変形後の粒界構造および粒界近傍の内部組織は異なる。その結果、昇温による回復・再結晶の様相(ポリゴニゼーションの難易度、再結晶開始温度、再結晶粒成長速度など)が異なり、このことが、粒界予融解温度が異なる原因となるとみなせる。

同様に、第3章において40%の引張ひずみを与えた銅双結晶試料(引張変形によって刃状転位が顕著に粒界へ侵入・集積するタイプ)に対して、試料の一部をバルク材で焼鈍・再結晶化し、一部を薄膜化し、TEM内において昇温した場合、前者は粒界の結晶A側にSIBM機構による再結晶粒が形成(図3-9(a))した。一

表5-3 3種類の試料における粒界予融解温度および再結晶粒の形成機

	試料GB-P	試料GB-N	試料GB-T
薄膜の	570Kで生じる	1123Kまで昇温	673Kで生じ、
粒界予融解	進展無し	しても生じず	100 μm に達する
再結晶粒の	SIBM	SIBM	<111>軸回転
形成機構			

方、後者においても図3-11(a)に示すように、変形後の結晶A側には刃状転位の侵入・集積によるかなり明瞭なセル壁が形成した。その結果、TEM内での昇温により粒界は予融解を生じることなくバルク材と同様、結晶A側にSIBM機構による再結晶粒が一部において生じた。また、図3-10(b)に示すように、刃状成分の多い転位が侵入・集積しても、セル壁が粒界へ達していない領域、あるいは、明確なセル壁を形成しなかった領域の粒界においては、焼鈍によって観察面に対して垂直であった粒界が傾斜した。この結果は、本章の結果(試料GB-NおよびGB-P)と一致する。

これらの結果、回復および再結晶が生じやすい転位(刃状成分の多い転位)が粒界に主に侵入・集積した場合、薄膜において粒界の予融解は生じにくいことがわかる。さらに、らせん成分の多い転位の多重すべりによるネットワークを形成した場合は、薄膜においては回復、再結晶しにくく、粒界は予融解しやすいと考える。すなわち、初期の粒界構造ではなく、塑性変形によるひずみの異方性が粒界予融解温度を変化させるとみなせる。

5.5 結言

同一旧粒界構造を持つ銅双結晶において、引張方向が粒界面に対して平行(GB-P)、垂直(GB-N)および $\pi/3$ rad傾いた方向(GB-T)の3種の引張試料をとり、30%の引張変形を与え、粒界近傍において活動した活動すべり系の違いが、粒界の予融解現象に及ぼす影響を調べ、さらに、同一の引張試料から取り出したバルク材を焼鈍・再結晶化した結果(第4章)と比較検討し、ひずみ(転位の種類と量)と再結晶、さらに、粒界予融解との関連について調べた結果、次のことが明らかになった。

(1) 同一旧粒界(初期方位関係が同じ)においても、変形履歴(粒界近傍において活動するすべり系)が異なれば、粒界予融解温度は異なる。

(2) 融点の半分という非常に低い温度において粒界が予融解を生じる主因は、回復・再結晶しにくいひずみ(転位および空孔)の粒界への侵入・集積である。

(3) 塑性変形したバルク材の焼鈍において $\langle 111 \rangle$ 軸回転機構による再結晶粒が形成する試料は、薄膜において非常に低い温度で粒界予融解が生じ、一方、ひずみ誘起粒界移動(SIBM)による再結晶粒が主に形成する試料は、薄膜において粒界予融解を生じにくい傾向がある。

(4) 薄膜試料の転位組織において、主に刃状転位が粒界に侵入・集積し、セル壁による変形帯が確認できる場合、昇温(焼鈍)によりSIBMが生じることによって予融解をしなかったり、明確なセル壁が形成していない場合は、粒界が傾斜(回復)し、粒界予融解は生じにくい。

参考文献

- [1] S. W. Chan, J. S. Liu and R. W. Balluffi : Scripta Met., 19(1985), 1251.
- [2] T. E. Hsieh and R. W. Balluffi : Acta Met., 37(1989), 1637.
- [3] R. W. Balluffi and R. Maurer : Scripta Met., 22(1988), 709.
- [4] F. Inoko, T. Hama, M. Tagami and T. Yoshikawa : Ultramicroscopy, 39(1991), 118.
- [5] F. Inoko and T. Yoshikawa : Proc. of Residual Stresses III , Elsevier Applied Science, 2(1992), 881.
- [6] B. Chalmers : Principles of Solidification, John Wiley & Sons, Inc., (1964), 1.
- [7] R.A.Swalin: Thermodynamics of Solids, 訳書 固体の熱力学、コロナ社, (1965), 77.
- [8] 日本金属学会編, 金属データブック, 丸善, (1974), 75.
- [9] 幸田成幸: 金属物理学序論, コロナ社, (1964), 202.
- [10] 文献 [9], P.268.
- [11] H. Mori, H. Fujita, M. Tendo and M. Fujita : Scripta Met., 18(1984), 783.
- [12] D. E. Luzzi, H. Mori, H. Fujita and M. M. Meshii : Scripta Met., 19(1985), 897.
- [13] P. R. Okamoto and M. M. Meshii : Science of Advanced Materials, eds.
H. Wiedersich and M. M. Meshii, ASM Inter., Metals Park, (1990), 33.
- [14] 猪子富久治, 小林実, 瀬島淳, 巽宏平, 飯井政博: 日本金属学会誌, 52(1988), 1169.
- [15] 猪子富久治: 軽金属学会誌, 30(1980), 512.
- [16] 猪子富久治: 日本金属学会会報, 31(1992), 123.
- [17] F. Inoko, M. Kobayashi and S. Kawaguchi : Scripta Met., 21(1987), 1405.
- [18] F. Inoko, T. Fujita and K. Akizono : Scripta Met., 21(1987), 1399.
- [19] 猪子富久治, 檜原恵蔵: 日本金属学会誌, 56(1992), 361.

第6章 塑性変形した銅双結晶および多結晶の 薄膜における粒界予融解に及ぼす 不純物等の影響

6.1 緒言

前章では、同じ粒界においても塑性変形による粒界へ侵入・集積する転位の種類が異なれば、粒界予融解温度が異なることを示した。しかしながら、粒界予融解現象に及ぼす諸因子の一つとして不純物の影響は当然考慮しなければならない。一般に不規則な原子構造を有する粒界部には酸素など不純物が偏析しやすい[1]-[6]。特に、銅と濡れ性の良いリンは図6-1[7]に示すように、融点降下に対して非常に大きく影響を与える。また、本論文では第2.5節において示したように、銅についてはTwin-jet法による最終電解研磨において電解液にリン酸を用いているため、もし、リンが粒界拡散などで粒界偏析をしているとすれば、その影響が考えられる。そこで、本章では、まず、銅の電解研磨にリン酸を含む液と硝酸主体(リン酸を含まない)の液を用い、同一変形バルク試料から取り出した薄膜試片における粒界予融解に及ぼす電解液の影響を調べる。

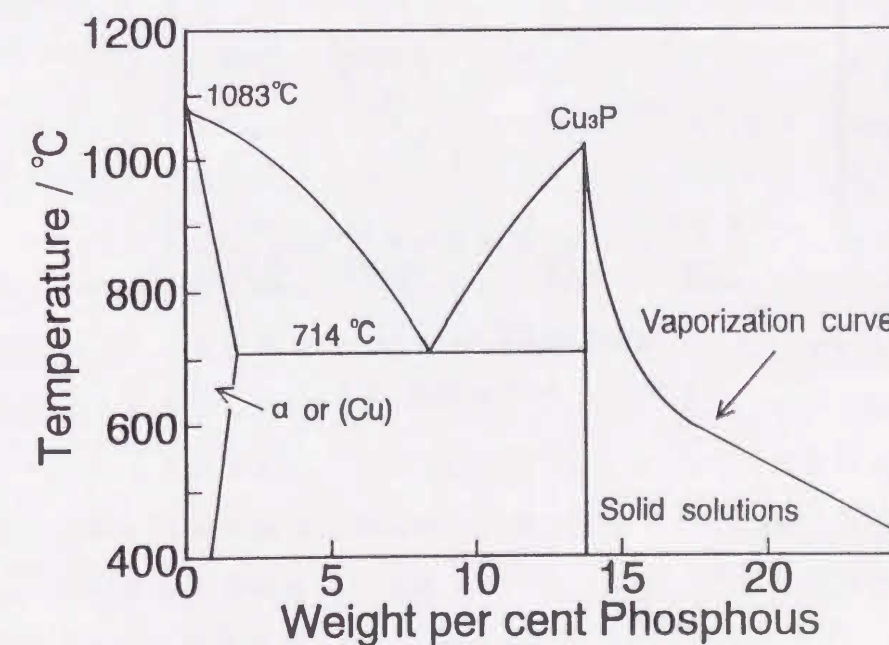


図6-1 銅-リンの状態図[7]

また、市販99.99mass%銅試料における含有の固溶不純物の影響を調べるために、高純度99.9999mass%銅を準備し、この範囲における純度の影響を調べる。

さらに、一般に、金属材料は圧力が下がると昇華温度が下がる(図6-2[8]参照)。TEMの鏡筒内はおおよそ 10^{-4} Pa(10^{-6} Torr)であるために、当然、大気圧における温度よりも低い温度において金属は昇華が生じる。そこで、飽和蒸気圧の高い亜鉛薄膜を用いて、TEM内における昇華現象を観察し、昇華した試料の特徴と融解したとみなされる試料の特徴を比較することによって予融解現象をより明らかにする。

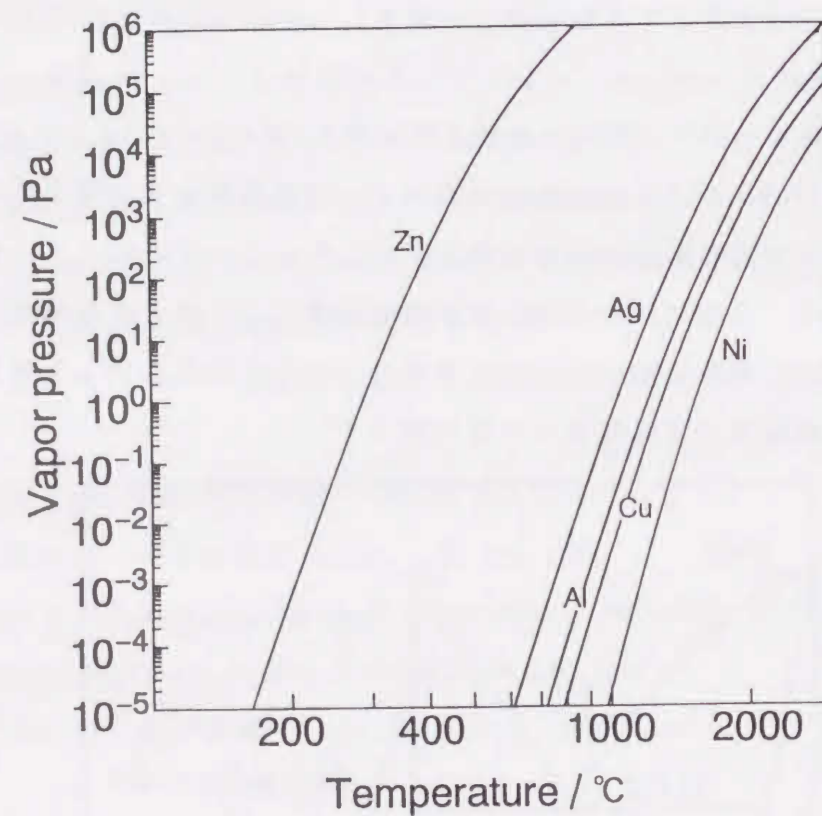


図6-2 蒸気圧線図[8]

6.2 実験方法

銅双結晶薄膜試片における実験については第3章で述べたように、TEM内において再結晶粒の形成を調べるための薄膜試片作製方法と同じ(第2.3節)である。これら塑性変形を加えたバルク銅双結晶より切り出された薄膜試片をTEM内において昇温その場観察しながら、逐次、試片温度(注1)を測定した。加熱方法は再結晶化に用いた加熱装置(第2.6節)を用い、昇温速度は2~3K/s(注2)で行った。

銅の粒界予融解における電解研磨液に含まれるリン酸の影響を調べるため、電解研磨(Twin-jet法)において電解研磨液にリン酸を含まない硝酸主体の電解研磨液2種類(B液およびC液)を準備した。それら2種類のTEM試片に加えて、リン酸を含む電解研磨液(A液:表2-2参照)を用いて製作したTEM試片の3種類に対して、それぞれ同じ温度(0.47 T_m)まで昇温し、粒界予融解現象を調べ、比較した。

表6-1に2種類(BおよびC液)の銅用および亜鉛および7-3黄銅兼用の電解研磨液の成分を示す。

<注1> 温度測定は薄膜試片ホルダーに通電された電圧を温度に換算したものをを用いている。円盤状の薄膜試片は加熱ホルダーによってその円周部から輻射によって加熱される。したがって、試片温度とは、試片全体の平均値的な温度であり局所的な粒界部の温度ではない。また、放射冷却によって試片中心領域は冷却される。しかし、試片中央部は電子ビーム照射(観察のため)による温度上昇が生じる。これら放射冷却および照射加熱の相反する因子により、薄膜試片における温度差はほとんど無視できるといわれている[9]。なお、アルミニウム単結晶薄膜が融解する温度を933Kとして温度補正した。

<注2> 昇温速度が2~3K/sの範囲においては予融解温度に影響がないことを同一試料から取り出した薄膜試片を用いて確認している。但し、3K/s以上になると温度測定の段階において誤差が生じ、2K/s以下では加熱時間が長い場合、回復が生じ、転位組織に著しい変化を生じることがあるため、対象外とした。

表 6-1 材料と電解研磨液の関係

試料材質	電解研磨溶液の成分	比率
Cu-B 液	硝酸：メチルアルコール：グリセリン	11:140:1
Cu-C 液	硝酸：メチルアルコール：グリセリン	1: 8:1
Zn, (7-3黄銅)	硝酸：メチルアルコール：グリセリン	4: 16:1

次に、純度99.99mass%銅に含まれる微少含有不純物の影響を調べるため、純度99.99および99.9999mass%銅多結晶材を用い、共に98%の圧延変形を施した後、TEM内において昇温その場観察した。

表 6-2 に99.9999mass%銅多結晶の成分を示す。

最後に、純度99.999mass%亜鉛および70Cu-30Zn黄銅の多結晶材(市販)を用い、98%圧延変形を施し、TEM内において昇温その場観察した。

圧延方法はいずれの場合も、ロール径50mm、ロール周速0.04m/sである圧延機を用いて、室温で機械オイル潤滑のもとで行った。また、1パスあたりの圧下量を約0.3mmとし、圧下率98%に達するまで多パス圧延を行った。

表 6-2 純度99.9999mass%銅の成分表 単位 ppm

Na	Mg	Al	Si	S	P	K
<0.01	<0.01	<0.01	0.03	0.01	<0.01	<0.01
Ca	Cr	Fe	Ni	Zn	As	Se
<0.1	<0.01	0.01	<0.01	<0.02	<0.01	<0.05
Ag	Sb	Te	Bi	Pb	B	—
0.03	<0.01	<0.05	<0.01	<0.01	<0.01	—

6.3 実験結果および考察

6.3.1 銅双結晶の粒界予融解

粒界予融解現象の一例として、第3章において用いられた試料No.1の30%引張変形後のTEM内において703K(0.52T_M)まで昇温した低倍率写真を図6-3(a)に示す。低倍率のために詳細な転位組織は観察できないが、電解研磨による穴の周りの極めて薄い領域およびかなり分厚い領域(推定10μm程度)にわたって粒界に沿って部分的に予融解が生じた。同図(a)において、粒界予融解が電解研磨(Twin-jet法)による膜厚の薄い領域からのみ生じているわけではないことがわかる。その後、さらに、783K(0.58T_M)まで約80K昇温後、室温まで冷却した状態の同一視野写真を図6-3(b)に示す。予融解領域は幅約3μm、長さ約300μmにも及んでいることがわかる。粒界予融解の進展において長さ方向には伝播するが、幅は約3μm以上には広がらないという特徴をもつ。

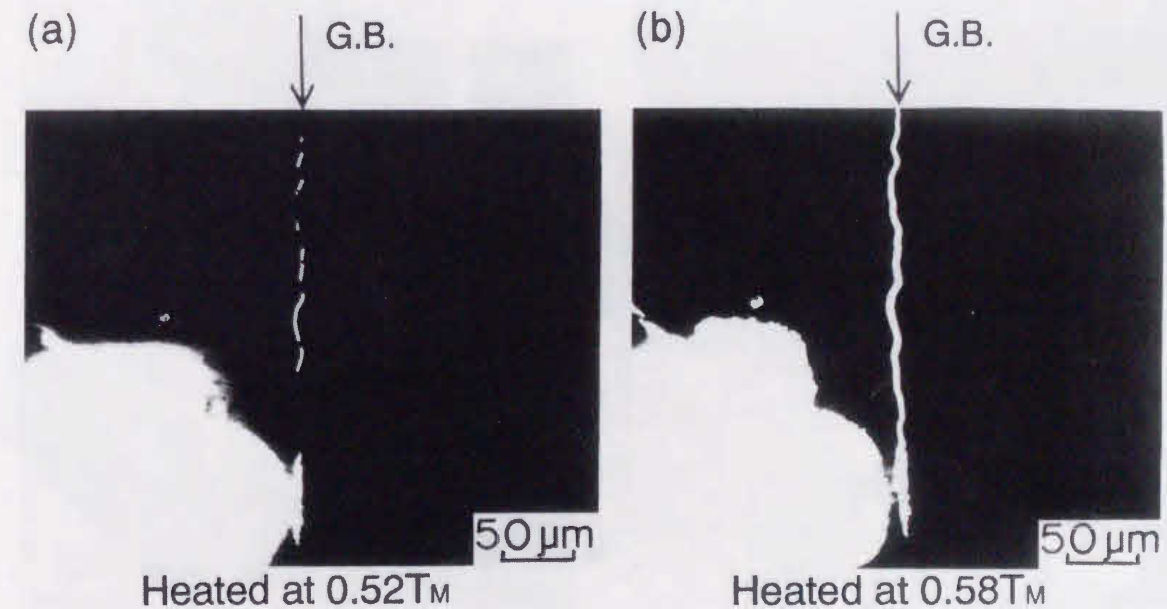


図 6-3 粒界近傍の同一視野TEM写真

(a): at 0.52T_M

(b): at 0.58T_M

6.3.2 電解研磨液(リン酸)の影響

同一バルク引張試料から取り出した薄膜において異なる電解研磨液(A、BおよびC液)を用いて作製したTEM試片における同一温度(633K, 0.47T_m)での粒界予融解の様相を図6-4にそれぞれ示す。電解研磨においてリン酸(A液)を用いた場合(同図(a))、およびリン酸を含まない研磨液を用いた場合(同図(b)および(c))ともに、融点の半分近い温度(633K)まで昇温すると同じ程度の粒界予融解の進展が見られた。

このように、同一試料における電解研磨液の違いによる粒界予融解温度に大きな差はなかった。したがって、銅の粒界の低温融解(予融解)に対して上述の電解研磨方法では、リン酸の影響は無視できる程度であることがわかる。

なお、硝酸を含んだ電解液では、良好なTEM観察試片の作製(洗浄)が困難であるため、その後、銅における全ての電解研磨はA液を用いて行った。

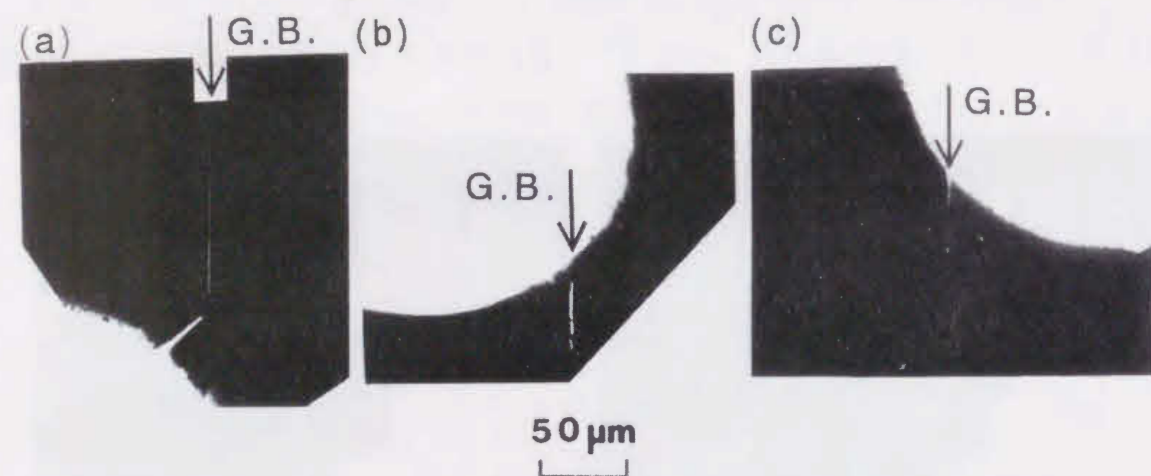


図6-4 電解研磨液の異なる試料における粒界予融解(at 0.47T_m)

(a): A液, (b): B液, (c): C液

6.3.3 純度99.9999mass%および99.99mass%銅多結晶における粒界予融解

98%圧延した純度99.99mass%(以下、4-9材と称す)の銅多結晶の昇温前後におけるTEM写真の一例を図6-5に示す。この試片は昇温によって約763K(0.56T_m)で粒界予融解が起こったことがわかる。

一方、4-9材と同じ変形量の圧延を施した高純度99.9999mass%銅多結晶(以下、6-9材と称す)の昇温前後のTEM写真の一例を図6-6に示す。多くの粒界において約698K(0.51T_m)で粒界予融解が生じた。しかしながら、多結晶材における全ての粒界が同じ温度で粒界予融解を生じるのではなく、融点の約半分の温度では粒界予融解が生じなかった粒界も存在していることに注目しなければならない。このことは前章において述べたひずみの影響が含まれる。

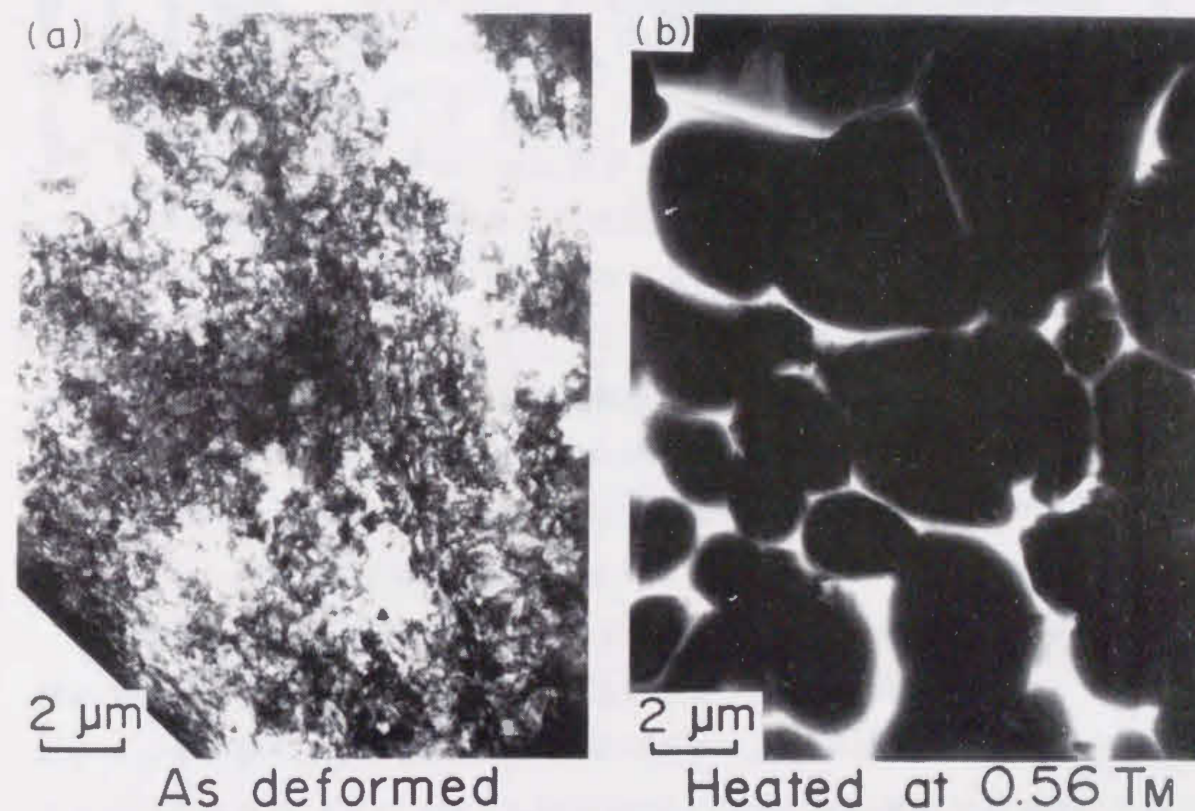


図6-5 純度99.99mass%多結晶銅における粒界予融解の一例

(a): 98%圧延変形後, (b): 昇温後(at 0.56T_m)

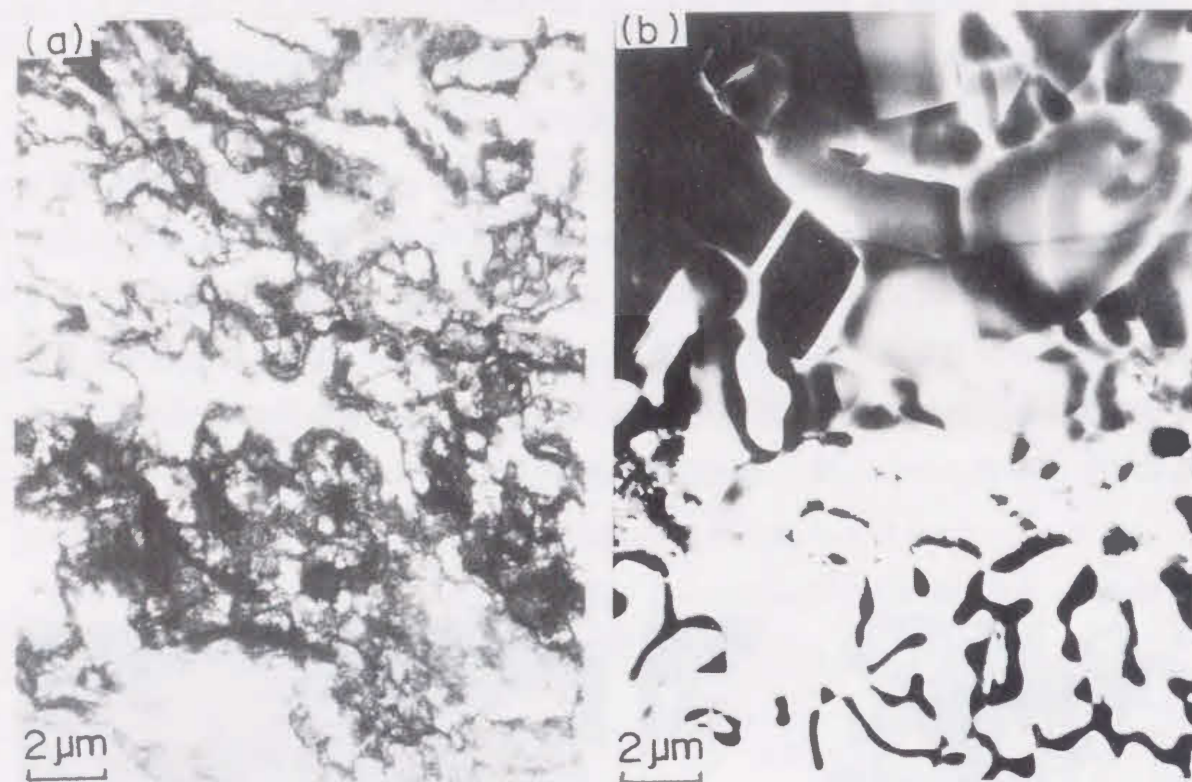


図 6-6 純度 99.9999mass% 多結晶銅における粒界予融解の一例
(a):98% 圧延変形後, (b):昇温後(at 0.51 T_m)

98% 圧延変形した 4-9 材および 6-9 材の銅多結晶に加え、純度 99.99mass% の引張変形した銅双結晶の薄膜試片を TEM 内において昇温し、粒界予融解温度 (T_m) と融点との比、 T_m/T_M をプロットしたものを図 6-7 に示す<注 3>。

<注 3> 多結晶材における予融解温度とは、その薄膜試料中の一部の粒界が融解し始めた最も低い温度を示し、双結晶材については異なる方位関係をもつ試料や異なる引張変形量におけるデータが含まれている。また、双結晶の粒界において昇温中に回復・再結晶が生じ、0.8 T_m まで昇温しても予融解が生じなかった試料のデータは除いている。

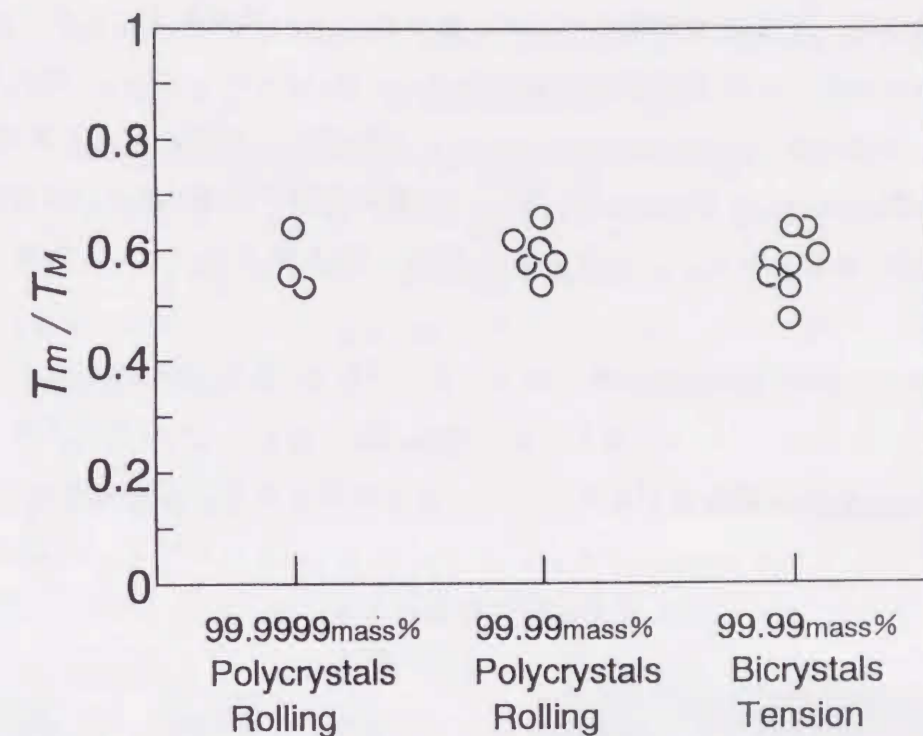


図 6-7 99.9999mass% 多結晶および 99.99mass% の多結晶および双結晶銅における融点に対する粒界予融解温度の比 (T_m/T_M)

双結晶材の粒界予融解現象においては、同じ変形履歴を受けた同じ方位関係の双結晶の場合、ほとんど同じ粒界予融解温度を示すことが確認されている(例えば、図 6-4)。多結晶材では、粒界を介する両結晶間の方位差が異なることによるひずみ(活動した転位の種類と量)の違いの影響のため、一定した融解温度が得られない。したがって、多結晶材における粒界予融解に関する実験、すなわち、同一粒界(粒界構造および成分結晶の方位関係が同じ)でない試料における実験では幅広い値が生じる可能性をもつ。しかしながら、図 6-7 からわかるように、それぞれのデータのばらつきに対して試料の純度の違いによる大きな差はない。むしろ、高純度な 6-9 材の方が低い粒界予融解温度を示す場合がある。また、それら 4-9 材と 6-9 材における温度のばらつきは、いろいろな方位関係の双結晶のデータのばらつきと同様である。

これらの結果、純度99.99mass%の銅における粒界予融解温度に対する純度(不純物)の影響は純度99.9999mass%試料におけるものと同程度であることがわかる。

しかしながら、不純物の影響については濡れ性の良い異種原子が粒界に偏析した場合、融点を降下させる可能性が報告されている[10][11]。特に、銅と濡れ性の良いリンは融点降下が著しい(図6-1)。しかしながら、前節において電解研磨液のリンが影響しないことがわかったので、6-9材においては最大0.01ppm固溶(表6-2)し、粒界に偏析しているとしても図6-1より、融点降下にほとんど影響しない程度であることがわかる。

次に、酸素も重要な不純物元素である。そこで酸素(含有・酸化物形成)による融点降下について検討する。銅-酸素平衡状態図(図6-8[12])から酸素含有量0.39mass%において融点は最大の18K降下することが期待される。しかしながら、この値は融点に対してわずか1.3%である。このように、もし銅にリンや酸素がかなり含有していたとしても、粒界予融解温度を融点の半分以下(700K)まで下げるにはほど遠い。これらのことを考慮すると、融点の約半分という非常に低い温度において粒界が予融解する主因が酸素およびリンではないことが判断できる。

上述の程度の不純物は、30%の塑性変形によって導入された転位に分散偏析し、粒界偏析は現れなかったと考えられる。

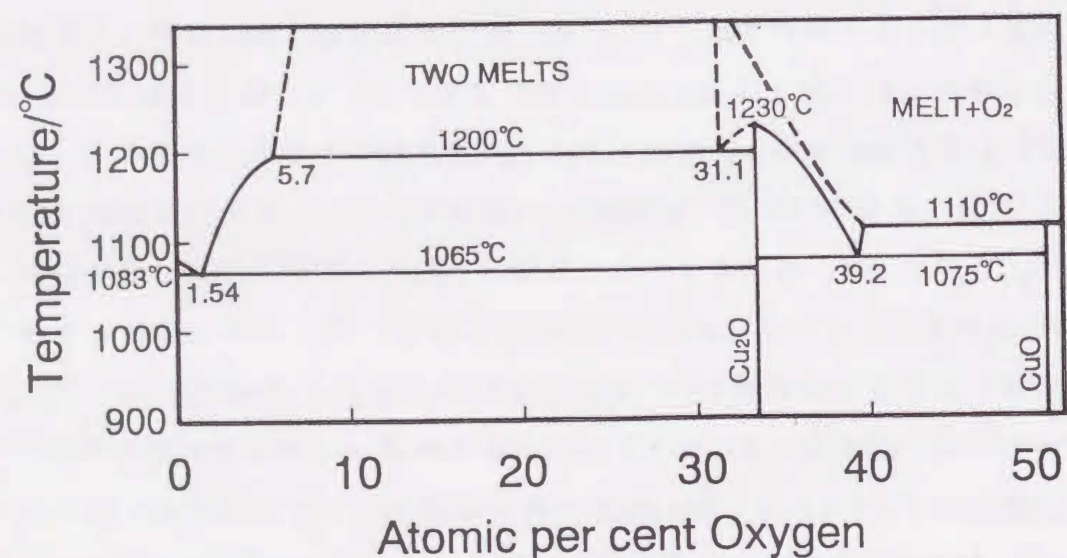


図6-8 銅-酸素の平衡状態図[12]

6.3.4 融解と昇華

これまで調べてきた粒界予融解現象が昇華によって生じているのではないかとすることが考えられる。そこで、飽和蒸気圧の高い亜鉛について調べてみる。

図6-9に98%圧延を施した純度99.999mass%の亜鉛多結晶材の粒界三重点の変形後(a)および昇温(0.57 T_M)後(b)のTEM写真を示す。室温が既に再結晶温度である亜鉛においては、変形後の内部組織写真(図6-9(a))においても粒内転位がほとんど観察できない。この試料を0.57 T_M まで昇温すると粒界の一部に予融解らしい孔が形成した(同図(b))。しかしながら、さらに、昇温すると孔の進展よりも早く、瞬時に試料全体が消滅(昇華)した<注4>。

図6-10(a)は高純度99.9999mass%銅の0.53 T_M まで昇温後(a)、0.59 T_M まで昇

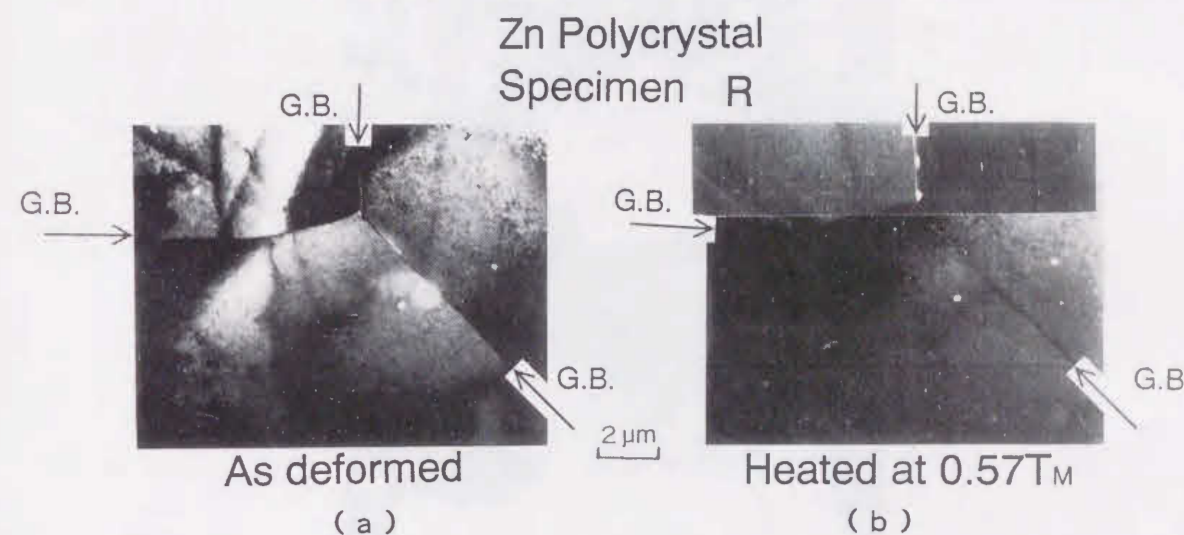


図6-9 純度99.999mass%多結晶亜鉛における昇温前後のTEM写真
(a):98%圧延変形後, (b):昇温後(at 0.57 T_M)

<注4> 高純度亜鉛ではTEMの鏡筒内を液体窒素を用いて真空度を下げると、観察電子ビームによる加熱により亜鉛薄膜は昇華する。昇華の前兆として試料がうねり、その後瞬時に消滅する。そのため、液体窒素トラップしたTEM内において亜鉛内部組織観察は困難である。そこで、本研究では、液体窒素によるトラップは行わないTEMを使用している。

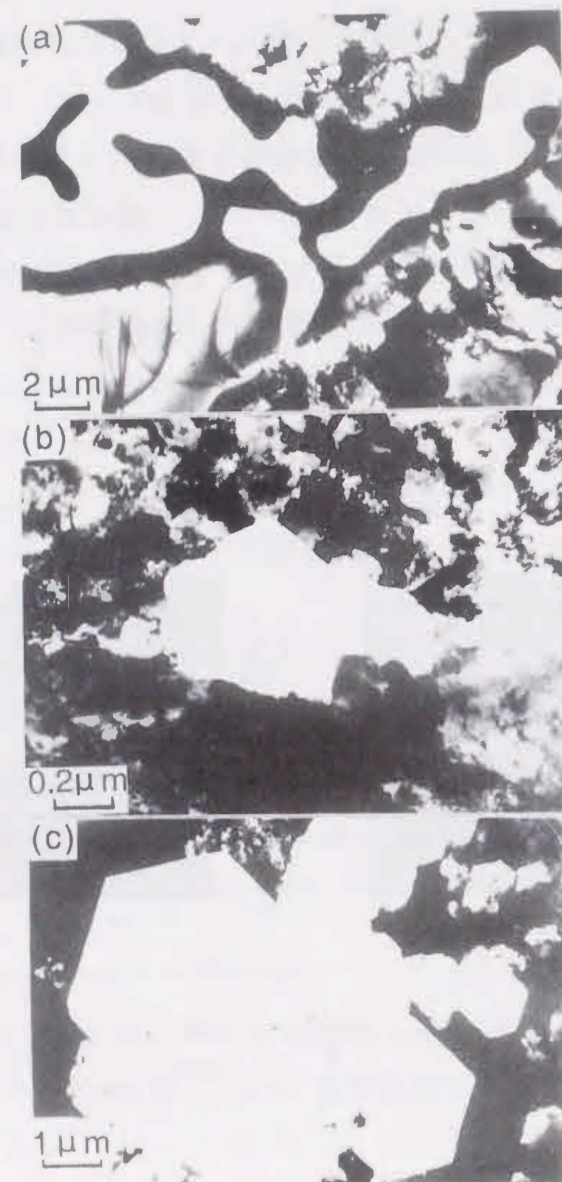


図 6-10 (a): 純度99.9999mass%銅における粒界予融解($0.53T_M$)
 (b): 7-3黄銅における粒界予融解と昇華($0.59T_M$)
 (c): 純度99.999mass%亜鉛における昇華($0.81T_M$)

温した7-3黄銅(b)および $0.81T_M$ まで昇温し、昇華による試料消滅直前の高純度99.999mass%亜鉛(c)のTEM写真をそれぞれ示す。図6-10(a)に示すように、粒界予融解が生じると粒界部は写真上白くなり、そのまわり(孔のエッジ)が黒くなった。ここで、この現象のプロセスについて考え、薄膜断面の模式図を図6-11に示す。塑性変形によって集積した高密度転位領域が粒界(GB)近傍に存在する(図6-11(a))。加熱により粒界近傍が融解する(同図(b))。粒界部分が融解しても、周り(結晶粒)は融点以下であるために、融解後、直ちに凝固する。しかしながら、TEM内においては圧力が低い(真空中)ために、融液は容易に蒸発する。また、原子が蒸発に要する時間は凝固に要する時間よりも短いため、粒界部は融解およ

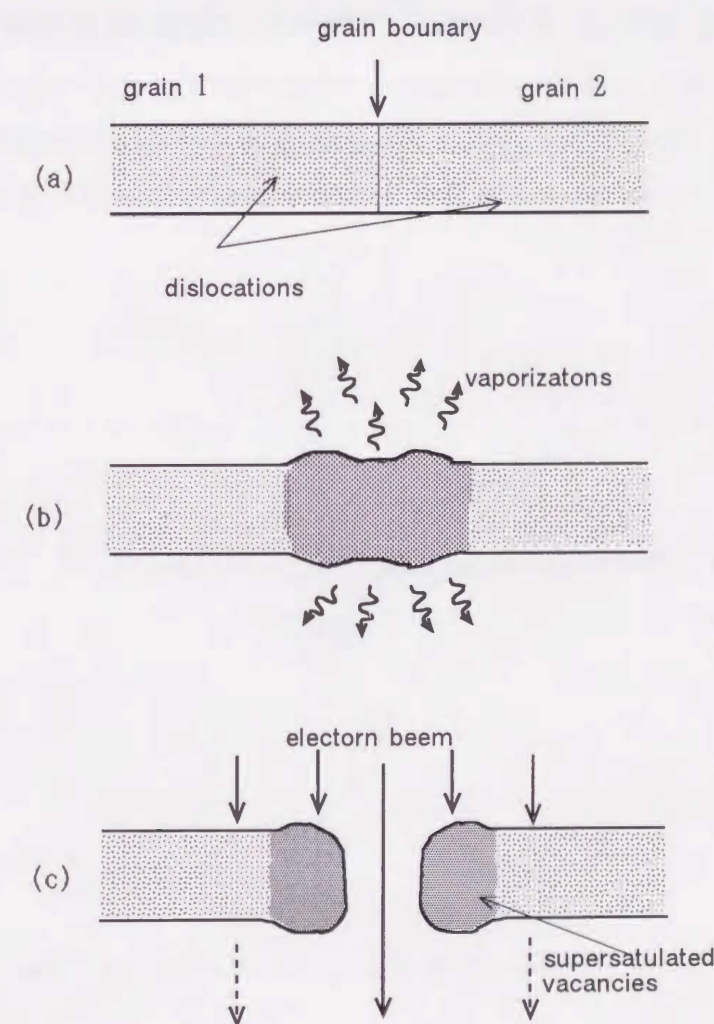


図 6-11 粒界予融解による孔の形成プロセスの模式図

び蒸発が瞬時に生じ、さらに、融液は表面張力によって両結晶側に吸い寄せられて孔が形成する(同図(c))。その結果、粒界の融解した部分は電子線が貫通し、その部分は真っ白な写真になる。また、再凝固した孔のエッジ部は分厚くなり、さらに、急冷による過飽和の空孔を含むために、電子線が透過しにくく、写真では黒くなる。粒界予融解が生じた場合、このようなプロセスを経て、図6-10(a)のような様相を示すと考えられる。また、図6-10(a)における孔のエッジ(黒い領域)は丸みを帯びている。これに対して、亜鉛における昇華(図6-10(c))による孔のエッジはシャープであり、六角形状をしており、特定結晶面に沿っている。また、昇華は粒界のみならず結晶粒内においても顕著に生じた。さらに、銅の場合と異なり、孔のエッジは分厚くならない。

また、7-3黄銅(図6-10(b))の場合、孔のエッジは銅(粒界予融解による)のような丸みを帯びた部分と亜鉛(昇華による)のようなファセット状の部分とが混在した様相を示している。このように、予融解現象と昇華現象は明確に識別できる。

6.3.5 粒界溝(Thermal Grooving)

図6-10(a)に示した孔が形成し、孔のエッジ部の厚みが増加する現象について、昇温にともなう粒界溝の形成によるものではないかとも考えられる[13]-[15]。そこで、粒界溝に関して考察する。MullinsとShewmon[13]は種々の傾角粒界をもつ銅双結晶を用いて、1203K(0.89 T_m)および1308K(0.96 T_m)という高温において生じる粒界溝について詳細な研究を行った。その結果、1203Kで3.6ks間の実験条件においても粒界溝の深さは約0.1 μm (図5-12)と見積もられ、原子の移動機構は主として表面拡散であると報告している。また、銅の平衡蒸気圧は低いため、蒸発は体積拡散よりも2桁以上少なく、無視できると報告している。このような融点に近い温度(0.89 T_m)における長時間の拡散の結果でも粒界溝の深さは僅かであるのに対して、粒界予融解(図6-10(a))では0.5 T_m において僅か約0.3ksの昇温で膜厚数 μm の領域においてさえ孔が生じている。したがって、粒界予融解に対する粒界溝の影響はほとんど無視できるとみなせる。

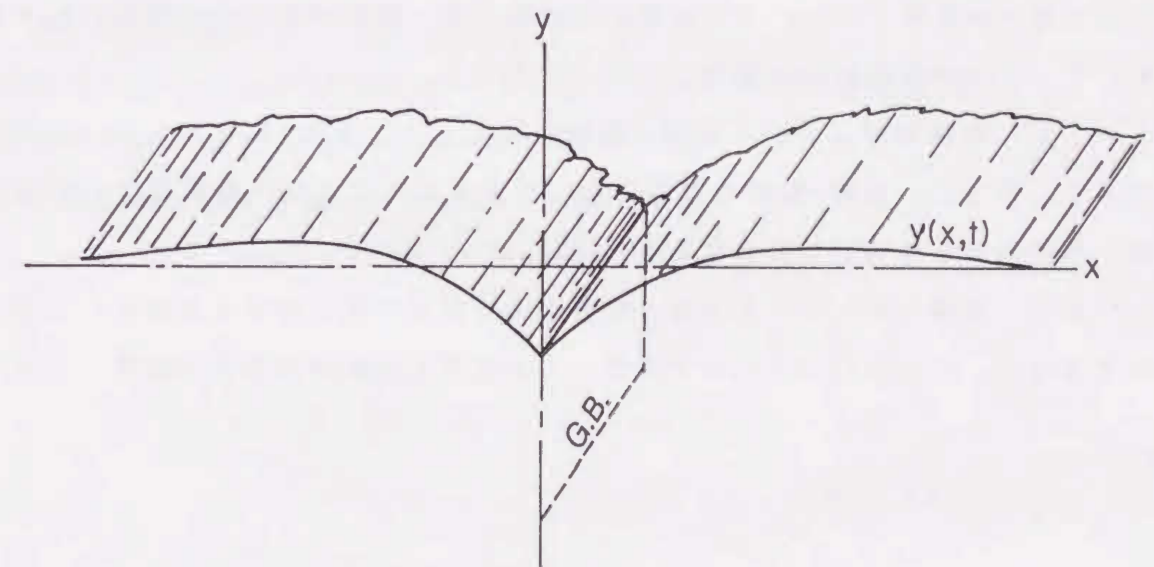


図6-12 表面拡散による粒界溝[13]

6.4 結言

塑性変形した銅双結晶および多結晶の薄膜における粒界予融解に及ぼす不純物の影響について純度99.99mass%銅および高純度99.9999mass%銅とを比較し、この範囲における純度の影響を調べた。また、銅と濡れ性の良いリンを含んだ電解液が粒界予融解に及ぼす影響について調べた。

さらに、飽和蒸気圧の高い亜鉛の昇華現象について調べ、塑性変形した薄膜における粒界予融解現象と比較・検討した結果、次の結言を得た。

(1) リンを含んだ電解液および含まない電解液ともに、塑性変形した銅双結晶薄膜の粒界が融点の約半分という非常に低い温度において融解した。

(2) 98%圧延変形した純度99.9999および99.99mass%多結晶銅、さらに30~40%引張変形した99.99mass%銅双結晶の全薄膜試片において、粒界予融解の生じる温度は同程度の範囲でのバラツキであった。すなわち、純度99.99mass%の銅における粒界予融解現象に及ぼす不純物の影響は、高純度99.9999mass%銅における影響と同程度である。この程度の不純物では、塑性変形により導入された転位によっても粒界偏析の影響はなくなるであろう。

(3) 薄膜試料において粒界予融解が生じると、融解・蒸発が生じ、孔が形成する。さらに、融解-凝固の過程において表面張力により予融解部は丸みを帯び、昇華現象とは明らかに異なる。

(4) 多結晶材における多数の粒界が全て同じ温度で粒界予融解を生じるわけではなく、1100K(0.8T_m)まで昇温しても粒界予融解の生じない粒界もある。

参考文献

- [1] W. R. Thomas and B. Chalmers : Acta Met., 3(1955), 17.
- [2] J. H. Westbrook : Met. Rev., 9(1964), 425.
- [3] J. M. Bernstein : Met. Trans., 1(1970), 3143.
- [4] G. Sandoz : Met. Trans., 2(1971), 1055.
- [5] K. Yoshino and C. J. McMahon, Jr. : Met. Trans., 5(1974), 363.
- [6] 藤井利光、山本広一、上野正勝 : 鉄と鋼, 67(1981), 1523.
- [7] 日本金属学会編 : 金属便覧, 丸善, (1971), 1144.
- [8] M. Hansen : Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill Book Company INC., (1958), 38.
- [9] T. E. Hsieh and R. W. Balluffi : Acta Met., 37(1989), 1637.
- [10] E. L. Rabkin, V. N. Semenov, L. S. Shvindlerman and B. B. Straumal : Acta Met. Mat., 39(1991), 627.
- [11] O. I. Noskovich, E. L. Rabkin, V. N. Semenov, B. B. Straumal and L. S. Shvindlerman : Acta Met. Mat., 39(1991), 3091.
- [12] M. Hansen : Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill Book Company INC., (1958), 37.
- [13] W. W. Mullins and P. G. Shewmon : Acta Met., 7(1959), 163.
- [14] N. A. Gjostein and F. N. Rhines : Acta Met., 7(1959), 225.
- [15] H. J. Vogel and L. Ratke : Acta Met., 39(1991), 641.

第7章 塑性変形した銅双結晶の薄膜における 粒界予融解に及ぼす酸化膜の影響

7.1 緒言

アルミニウムにおいては融点より低い温度において粒界が予融解したという報告^[1]があるが、その後、Balluffiら^{[2]-[6]}は純度99.995mass%多結晶材を用いて詳細に粒界転位および粒界構造を調べ、粒界の融解温度を測定した結果、 $0.999T_M$ まで融解現象は認められなかったと報告している^[5]。しかしながら、彼らの実験^[5]においては、融解したアルミニウム(液相状態)を観察する目的のため、TEM観察可能な薄膜試片を作製後、773K($0.83T_M$)で36ksの間、大気中で焼鈍し、薄膜試片の両側表面を厚い酸化膜で覆った。この融点近い温度において長時間焼鈍し、厚い酸化膜でサンドイッチしたアルミニウム薄膜試片の粒界が、酸化膜のない薄膜試片における粒界と同じ挙動を示すかどうかは疑問が残る。

そこで、本章においては、粒界予融解に及ぼす酸化膜の影響を調べるために、単一の変形銅双結晶試料から取り出した複数の薄膜試片に対して、それぞれ酸化時間を変えることによって試片の表面において形成する酸化膜の厚さを変化させ、試片表面を覆う酸化膜が粒界予融解現象に及ぼす影響について調べる。

7.2 実験方法

薄膜試片の表面を覆う酸化膜が粒界予融解に及ぼす影響を調べるために、一つの大きな銅双結晶(平行部10x40x4mm)に40%の引張変形を与えた後、粒界近傍がTEM観察可能な薄膜試片を多数作製した^{<注1>}。それら薄膜試片に対して酸化膜厚を変化させる目的で、酸化時間をそれぞれ0.1, 29, 90および440ksと変化させて室温^{<注2>}の大気中に放置し、酸化させた。それら酸化膜で表面を覆った薄膜試片をTEM内において昇温・その場観察し、粒界予融解温度を測定した。

また、純度99.9999mass%多結晶材に対して98%の圧延変形を施し、同様の手法によって酸化時間0.1および29ksを作製し、粒界予融解温度を測定した。

<注1> 第3章において述べた40%引張変形を施した試料No. 2を用い、一部を第3章の再結晶挙動実験に使い、残りの部分からうら面側表面層の粒界部を含む薄膜試片を複数取り出し、本章の実験に用いた。このうら面表面層においてはバルク材で焼鈍・再結晶化すると $\langle 111 \rangle$ 軸回転機構による再結晶粒が粒界に沿って島状に形成した。

<注2> 酸化温度の上昇に伴い、転位組織が変化する可能性を持つため、室温にて行った。室温のため、440ks間、酸化させた後においても電解研磨による試料表面の光沢について肉眼で識別できるほどの変化は生じない。

7.3 実験結果

図7-1は40%引張変形を与えた銅双結晶における酸化時間0.1ksの薄膜試片の昇温前後における低倍率のTEM写真である。同図からは詳細な組織が観察できないが、633K(0.47 T_M)まで昇温すると粒界予融解が生じ、その領域は幅約2 μm 、長さ約130 μm にも及んだ。

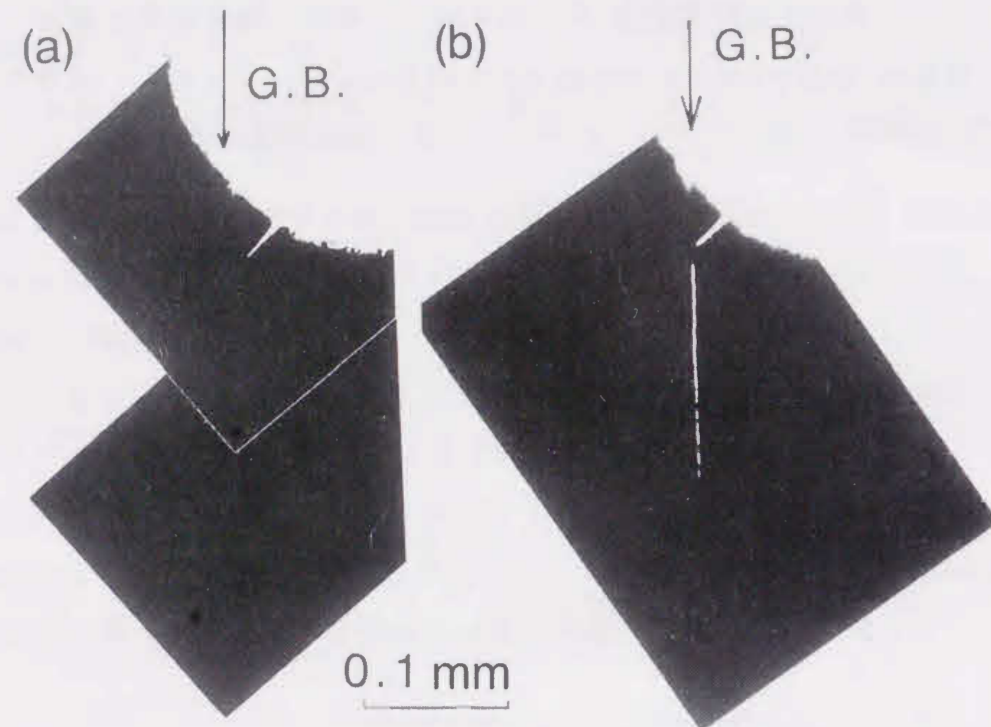


図7-1 酸化時間0.1ksの薄膜試片におけるTEM写真
(a):昇温前、(b):昇温後(0.47 T_M)

酸化時間29ksの薄膜試片では図7-2に示すように、0.54 T_M において粒界予融解が生じた。この温度は酸化時間0.1ksのものより約100K高い。また、この試料の昇温前後における低倍率写真を図7-3に示す。Twin-jet法によって明けられた穴の周りの極めて薄い僅かな領域では、表面予融解[7]-[10]が生じるが、図7-3(b)において白丸で囲んだ(膜厚1 μm 以下の組織観察可能)領域は、粒界予融解

の生じた領域の試料厚さよりも薄い粒界予融解を生じていない。同様のことが図7-1(b)においても生じている。

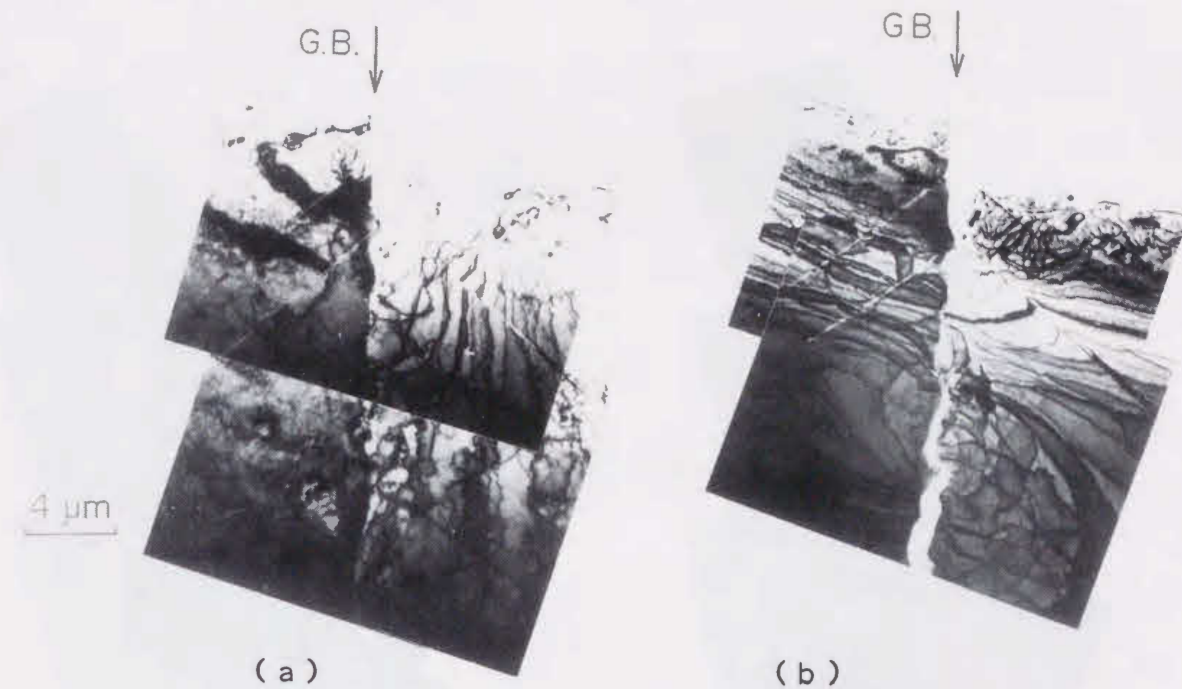


図7-2 酸化時間29ksの薄膜試片におけるTEM写真
(a):昇温前、(b):昇温後(0.54 T_M)

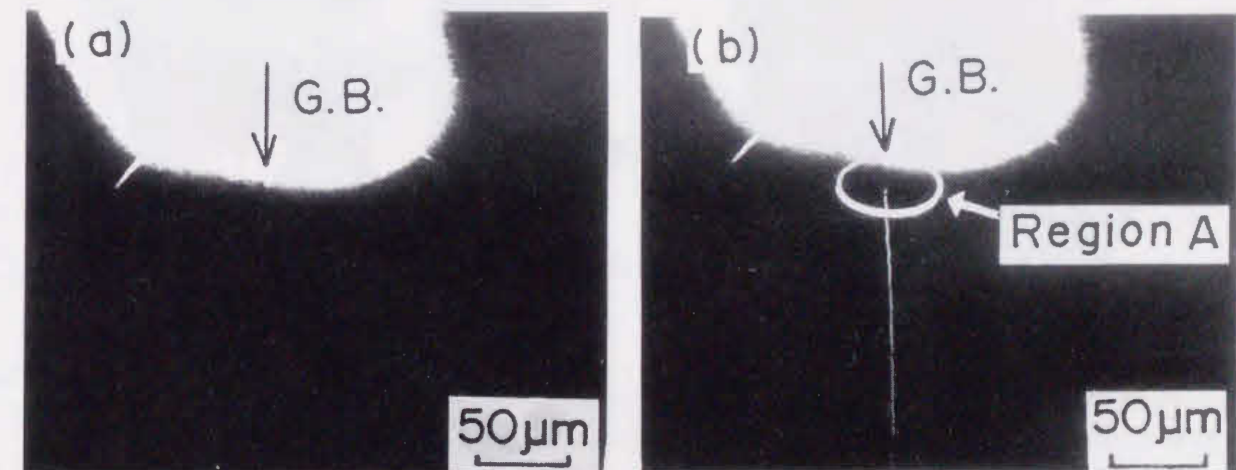


図7-3 図7-2の低倍率TEM写真
(a):昇温前、(b):昇温後(0.54 T_M)

次に、90ks間酸化させた薄膜試片における昇温前後のTEM写真を図7-4に示す。この試片は $0.81T_M$ まで昇温すると同図(b)に示すように膜厚の薄い方から

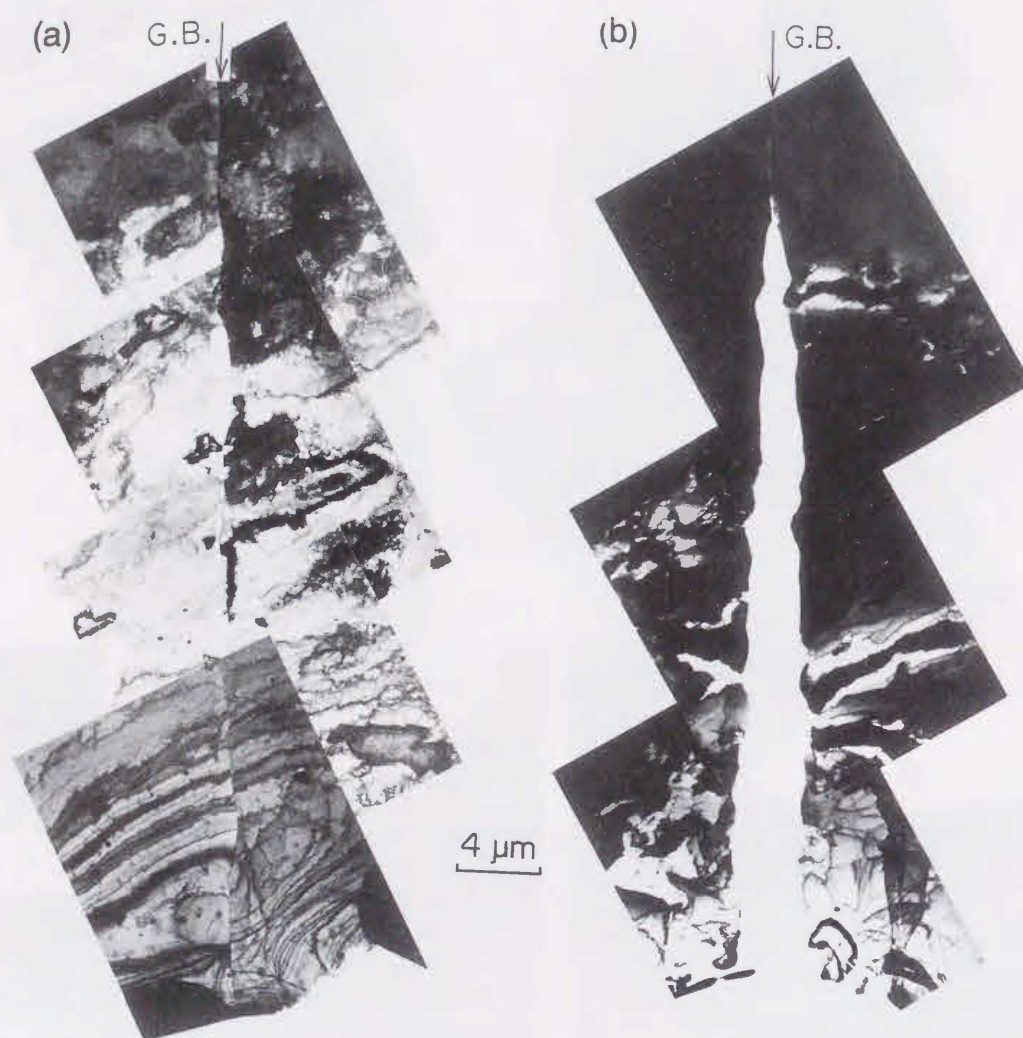


図7-4 酸化時間90ksの薄膜試片におけるTEM写真
(a):昇温前、(b):昇温後($0.81T_M$)

粒界部がくさび状に裂けた<注3>。

最後に、酸化時間440ksの薄膜試片においては、図7-5に示すように、 0.82

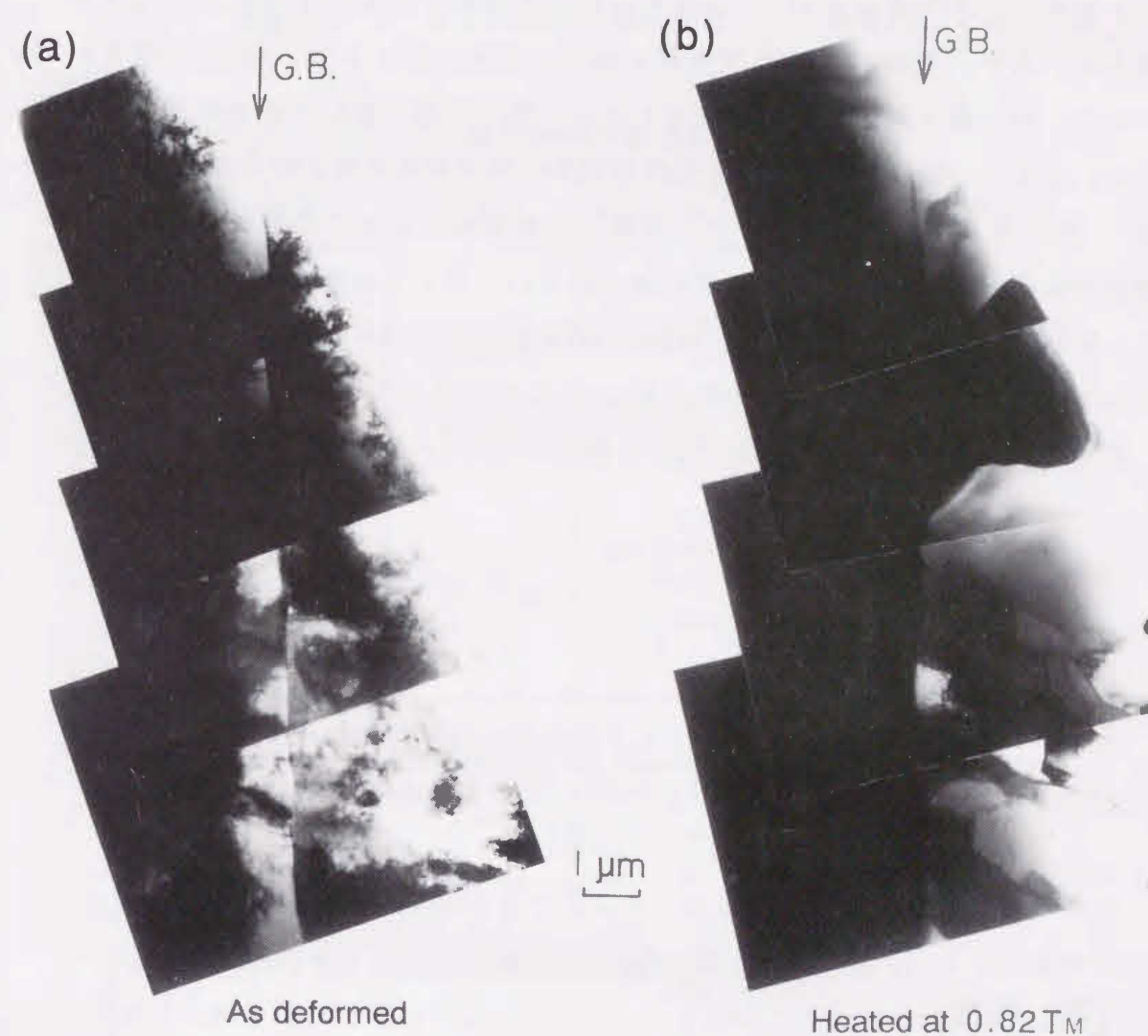


図7-5 酸化時間440ksの薄膜試片におけるTEM写真
(a):昇温前、(b):昇温後($0.82T_M$)

<注3> 図7-4における白い部分が融解ではなく、酸化膜および薄膜試片の割れであることは、高倍率で両結晶粒のエッジを観察すると融解の際に生じる丸みを帯びず、また、孔の形状が左右対応していることによって確認できる。割れが生じるときは、必ず、Twin-jet法による穴の明いた薄い方からであり、割れた後、左右の結晶粒(薄膜)は重なるか、逆に、くさび状(図7-4(b))に開く(共に支点は膜厚の分厚い方にあり、孔の形状はテーパがつく)。

T_M まで昇温しても粒界予融解は生じなかった。また、昇温後(同図(b))の転位組織は非常に転位密度の低い状態であり、粒界に接して一部、再結晶粒が形成した。

このように、90ksおよび440ksの放置時間の薄膜試片においては約1100Kまで温度を上げたが、粒界における予融解は起こらなかった。また、440ksの試片においては、強い酸化膜に包まれているためか、薄い領域においても再結晶粒が形成した。このことは再結晶に関する実験を行う上で有効な手段となり得るだろう。

図7-6に単一の変形銅双結晶から作製した薄膜試片における酸化時間と粒界予融解温度の関係を示す。酸化時間の増加に伴い、粒界予融解温度は上昇していることがわかる。さらに、純度99.9999mass%多結晶銅に98%圧延変形を施した試料からTEM観察可能な薄膜試片を作製し、室温の大気中において0.1および29ks間、酸化させた結果、前者は $0.51T_M$ 、後者は $0.62T_M$ において粒界予融解が生じた。

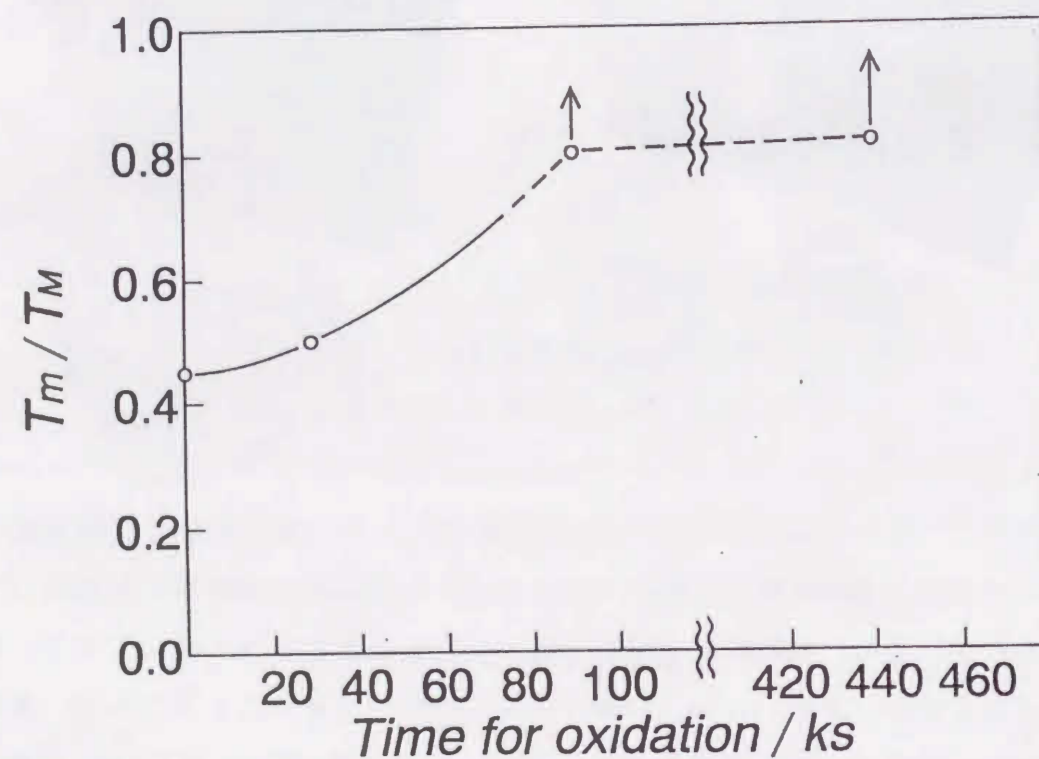


図7-6 同一銅双結晶試料における酸化時間と粒界予融解温度

7.4 考察

表7-1に前節において得られた酸化時間と粒界予融解温度の関係を一覧する。

表7-1 酸化時間と銅の粒界予融解温度

試料	ひずみ	酸化時間[ks]	粒界予融解温度
双結晶 99.99mass%	引張変形 40%	0.1	$0.47T_M$
		29	$0.54T_M$
		90	$>0.81T_M$
		440	$>0.82T_M$
多結晶 99.9999mass%	圧延 98%	0.1	$0.51T_M$
		29	$0.62T_M$

注) >印は加熱装置の最高温度域(約1100K)まで昇温しても粒界予融解しなかったことを意味する。

表7-1および図7-6から室温で大気中に薄膜試片を放置した時間が増加すると、粒界予融解の生じる温度が増加することがわかる。したがって、銅の酸化膜は粒界予融解を抑制すると判断される。

ここで、銅およびアルミニウムにおけるそれぞれの酸化膜について検討する。図7-7は純金属の銅およびアルミニウムの融点[11]に対する酸化物(Cu_2O 、 CuO および Al_2O_3)の融点[12]の比を表わす(T_M' :酸化物の融点)。 Cu_2O と CuO の融点は、それぞれ1508Kと1423Kであり、銅の融点(1356K)よりもやや高い。そのため、 Cu_2O と CuO の強さは温度上昇とともに減少するが、酸化膜の膜厚の増加は強度の増加に結びつくと考えられる。

事実、酸化時間90ksの試片(図7-4)では $0.81T_M$ という高温まで昇温すると、膜厚が薄い領域では割れが生じたが、同じ温度まで昇温した酸化時間440ksの試片(図7-5)においては粒界の割れが生じなかった。これは酸化膜の膜厚増加にとも

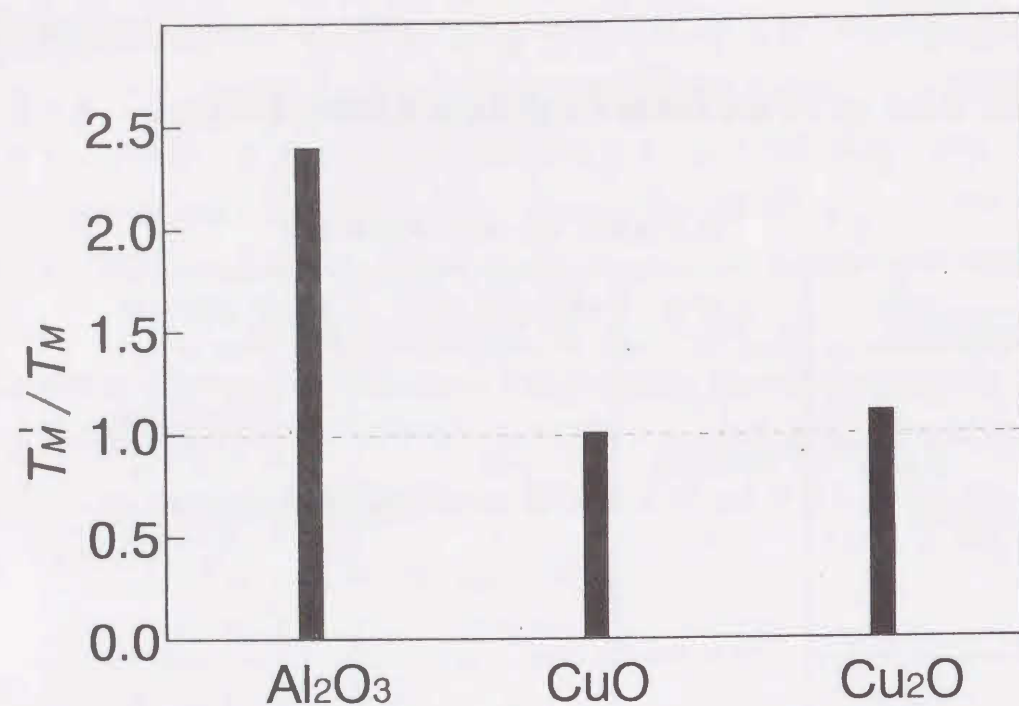


図 7-7 銅の融点に対する酸化物の融点の比

ない強度が増加したことを示す。したがって、本実験における酸化時間の増加は膜圧の増加にともなう酸化膜の強度の増加であるとみなせるだろう。このように、銅双結晶の薄膜試片における粒界予融解挙動に対して、酸化膜の厚さ(強度)が影響を及ぼすことがわかった。

ここで、図 7-3 (b)において膜厚の分厚い領域では粒界予融解が生じたにもかかわらず、○印で示した領域(膜厚がかなり薄い)において、粒界予融解が生じなかったことについて考える。この膜厚の薄い領域(約 $1 \mu\text{m}$ 以下)は高倍率で観察可能な領域で、転位組織および回折パターンなどを調べるために長時間観察した結果、試料表面が汚されている可能性がある。しかしながら、汚れ(コンタミネーション[13])が粒界偏析に関連するならば、粒界予融解温度を逆に下げる働きをする(不純物による)かも知れない。一方、汚れが膜厚増加となるならば、粒界予融解温度を上げるかも知れない。また、膜厚のかなり薄い領域において、電子ビームを絞ると絡んでいない転位が移動し、試料表面に抜けたり、合体・消滅する現象が観察できる。このように膜厚のかなり薄い領域においては転位密度がかなり低い。このことが粒界予融解温度に影響を及ぼしているとも考えられる。

7.5 結言

40%引張変形を与えた純度99.99mass%の単一銅双結晶試料からTEM観察可能な薄膜試片を作製し、その後、室温大気中において酸化時間を種々変化させて、薄膜試片表面を覆う酸化膜の膜厚を変化させた。これら酸化時間(酸化膜厚)の異なる試片をTEM内で昇温し、粒界予融解温度を調べ、粒界予融解現象に及ぼす酸化膜の影響を調べた結果、次の結言を得た。

(1) 同じ塑性変形を与えた銅双結晶の薄膜試片において、酸化時間(酸化膜厚)の増加にともない、粒界予融解温度は融点の1/2から融点へと上昇した。すなわち、試料表面を覆う酸化膜は粒界予融解を抑制するように作用する。

(2) 塑性変形した銅、ニッケルおよび銀の薄膜における粒界予融解温度が融点の約1/2である(第8および9章で述べる)のに対して、塑性変形したアルミニウムにおける粒界予融解温度が融点近傍と非常に高い原因の一つは、薄くても緻密で強固な酸化膜(Al_2O_3)に基因する。

参考文献

- [1] G. Chaudron, P. Lacombe, and N. Yannacquis : C. R. Acad. Sci., Paris, 226(1948), 1372.
- [2] R. W. Balluffi and P. D. Bristowe : Surf. Sci., 144(1984), 28.
- [3] S. W. Chan, J. S. Lie and R. W. Balluffi : Scripta Met., 19(1985), 1251.
- [4] R. W. Balluffi and T. E. Hsieh : J. de Physique Colloque, c5(1988), 337.
- [5] T. E. Hsieh and R. W. Balluffi : Acta Met., 37(1989), 1637.
- [6] S. E. Babcock and R. W. Balluffi : Acta Met., 37(1989), 2357.
- [7] A. R. Ubbelohde : The Molten State of Matter, John Wiley & Sons, (1978), 309.
- [8] S. Valkealahti and R. M. Nieminen : Physica Scripta, 36(1987), 646.
- [9] D. Nenow and A. Trayanov : Surface Science, 213(1989), 488.
- [10] P. Stoltze : J. Chem. Phys., 92(1990), 6308.
- [11] 日本金属学会編 : 金属データブック, 丸善, (1974), 10.
- [12] 理化学辞典, 岩波, (1935), 512.
- [13] 坂田茂雄 : 電子顕微鏡の技術, 朝倉, (1982), 21.

第 8 章 酸化膜のない塑性変形した銀双結晶に おける再結晶および粒界予融解に及ぼす 活動すべり系の影響

8.1 緒言

前章で、塑性変形した銅双結晶の粒界予融解に及ぼす酸化膜の影響について調べ、酸化膜の厚さが増加すると粒界予融解温度が上昇し、バルク材の融点(T_M)に近づくことを示した。

本章で取り扱う銀は、銀-酸素の二元状態図[1](図 8-1)が示すように、銀酸化物 Ag_2O は大気中で、温度が463K(0.38 T_M)を越えると銀と酸素に分解する。このことは本論文における焼鈍温度では銀の試料の表面には酸化膜が存在しないことになり、酸化膜のない薄膜試片の粒界予融解の実験が可能となる。

一方、銀の積層欠陥エネルギーは、アルミニウムはもちろん銅よりも低い。そのため部分転位に分かれやすく、変形後の転位が複雑に絡みやすく、焼鈍での回復・再結晶が遅れる可能性があり、粒界予融解が生じやすい可能性がある。

例えば、積層欠陥エネルギーが 0.2J/m^2 [2]であり、銅の約5倍であるアルミニウムを用いた場合、融点の半分以上の温度において転位の上昇運動が活発になり、ポリゴニゼーション化が生じ[3]、亜結晶粒の合体による再結晶粒の形成が確認されている[3][4]。しかしながら、第3および4章において述べたように、積層欠陥エネルギーが比較的低い銅において融点の半分程度の温度では、ポリゴニゼーションの形成は活発でなく、転位の回復挙動に違いが生じた。また、18-8ステンレス鋼[5]は低温では積層欠陥エネルギーの低い合金や銀[6]と同じタイプ、高温ではアルミニウムなどと同じタイプの圧延集合組織を有することを示し、このことを積層欠陥エネルギーの温度依存性を用いて説明している。また、比較的積層欠陥エネルギーの低い銅についての再結晶粒形成機構は焼鈍双晶(多重双晶を含む)であると報告されている[7]-[9]。このように、積層欠陥エネルギーの大きさが変形組織および再結晶粒形成機構に大きく影響を及ぼす。

そこで、2種類の成分結晶の異なる銀双結晶材(No. 1 および No. 2)を作製し、

それぞれの双結晶材から引張方向が異なる2種類の引張試料(P材およびN材)を切り出し、粒界予融解挙動を調べる。さらに、一方の銀双結晶材(試料No. 1)については上述の予融解挙動を調べる2種類の引張試料と同じ2種類の引張試料をもう1セット切り出し、バルク試料のまま粒界近傍における再結晶粒の形成について調べるとともに、粒界予融解現象との関連を検討する。

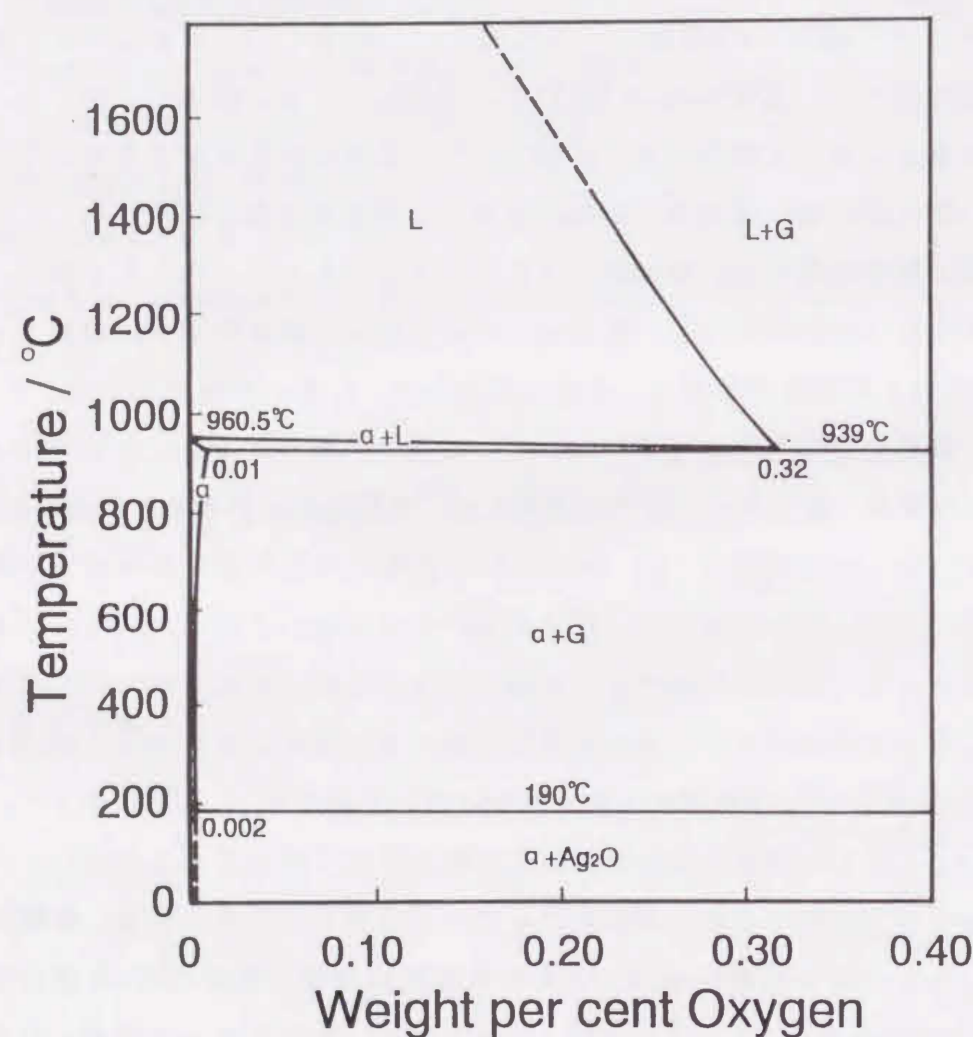


図 8-1 銀-酸素の二元状態図[1]

8.2 実験方法

図 8-2 に2種類の試料における各引張試料の名称および実験方法の概略図を示す。まず、純度99.999mass%の粒状銀を用い、平板状($20 \times 20 \times 4 \text{ mm}^3$)の銀双結晶試料No. 1 およびNo. 2 を作製(破線)した。さらに試料No. 1 については、Y-Z平面に平行に2分割し、前方側を30%引張変形後、バルク材のまま粒界近傍における再結晶粒の形成について調べ、後方側を引張変形後に薄膜化し、粒界予融解についての実験に用いた。これらの2種類の板状双結晶材から引張方向が粒界面(X-Z平面)に対して平行(P材)および垂直方向(N材)の2種類の引張試料(平行部 $3.5 \times 3 \times 1.3$)を放電加工機により切り出し、電解研磨(研磨液:6%シアン化カリウム水溶液)をして引張試験に供した。これら2種類の引張試料にそれぞれひずみ速度 $4.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で30%の引張ひずみを与え、粒界近傍において活動したすべり帯を光学顕微鏡により観察した。

試料No. 1 における前方側から取り出した2種類の引張試料(P-1F, N-1F)はバルク材のまま電気炉によって温度673Kで焼鈍・再結晶化された。再結晶時間は初期段階の再結晶粒が得られるように、それぞれ(300+480)sと300sの間焼鈍した。焼鈍後、SEMによるECPを用いて粒界近傍において形成した再結晶粒の方位を求め、それらの形成の仕方について調べた。

一方、粒界予融解挙動実験については、引張変形後、光顕観察したすべり帯の組織と対応させるために、片側からエメリーペーパーにより薄膜化し、光顕観察した試料の表面層の粒界部の薄膜が得られるように作製し、粒界部分がTEM観察可能な試片をTwin-jet法により作製した。これら試片(試料No. 1 : P-1B, N-1B、試料No. 2 : P-2, N-2)の引張変形後の内部組織をTEMにより観察し、その後、昇温その場観察しながら、粒界予融解温度を測定した。

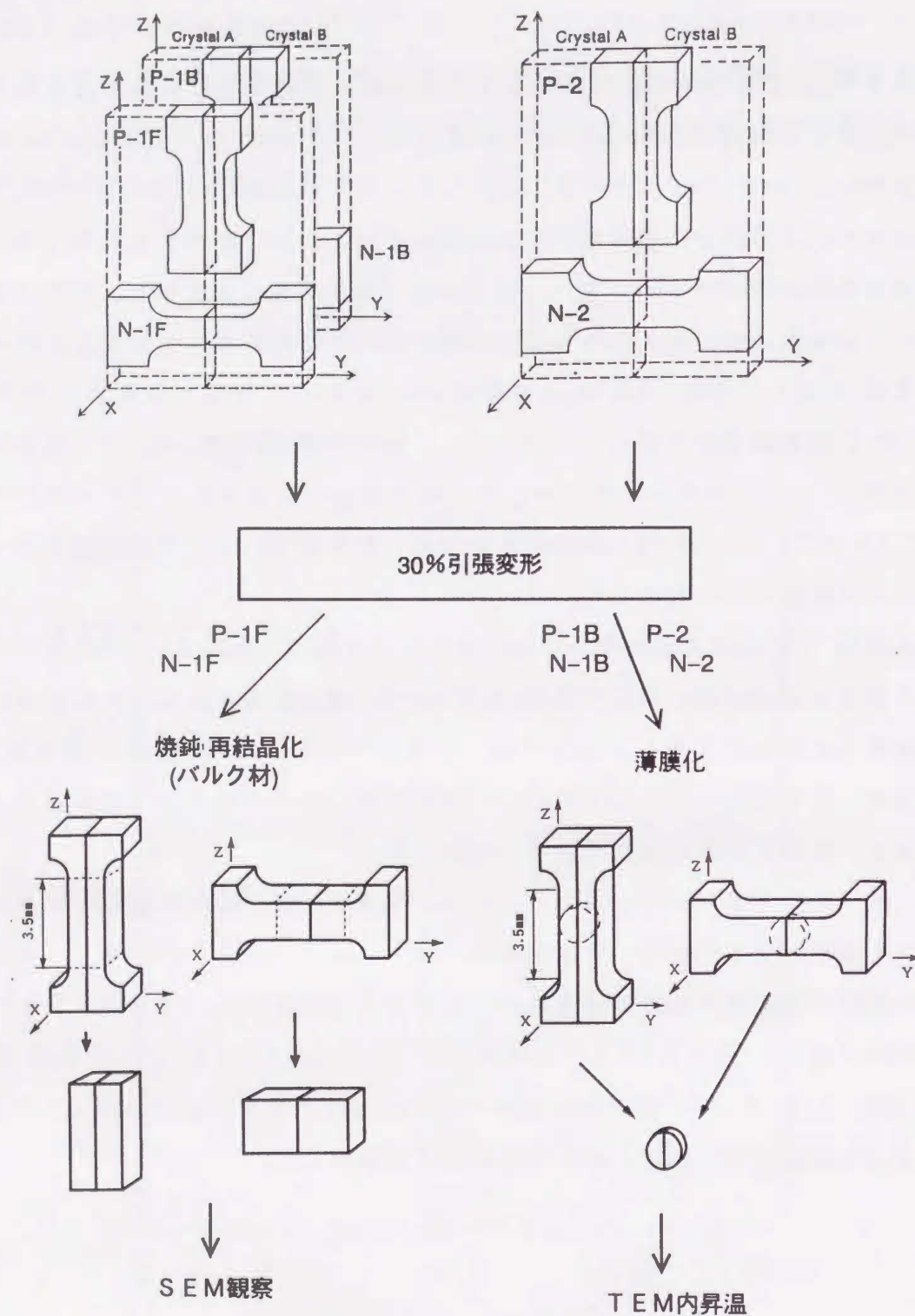


図 8-2 2 種類の引張試料における各引張試料の名称および実験の概略図

8.3 銀双結晶試料 No. 1

8.3.1 引張変形挙動

第 8.3.3 節における粒界予融解挙動と対応づけるため、次節における再結晶挙動の結果および本節における引張変形挙動については、うら面の表面層についてのみ述べる。

試料 No. 1 の銀双結晶における成分結晶の方位および 2 種類の試料 (P 材, N 材) の引張方向を図 8-3 に示す。成分結晶 A は成分結晶 B を X 軸に近い軸まわりに π rad (180°) 回転した方位であるとともに $D\bar{2}A$ (または $D\bar{5}B$) 軸まわりに約 $\pi/3$ rad (60°) 回転の関係をもっている。引張方向 (T.D.) は、試料 P-1B が粒界

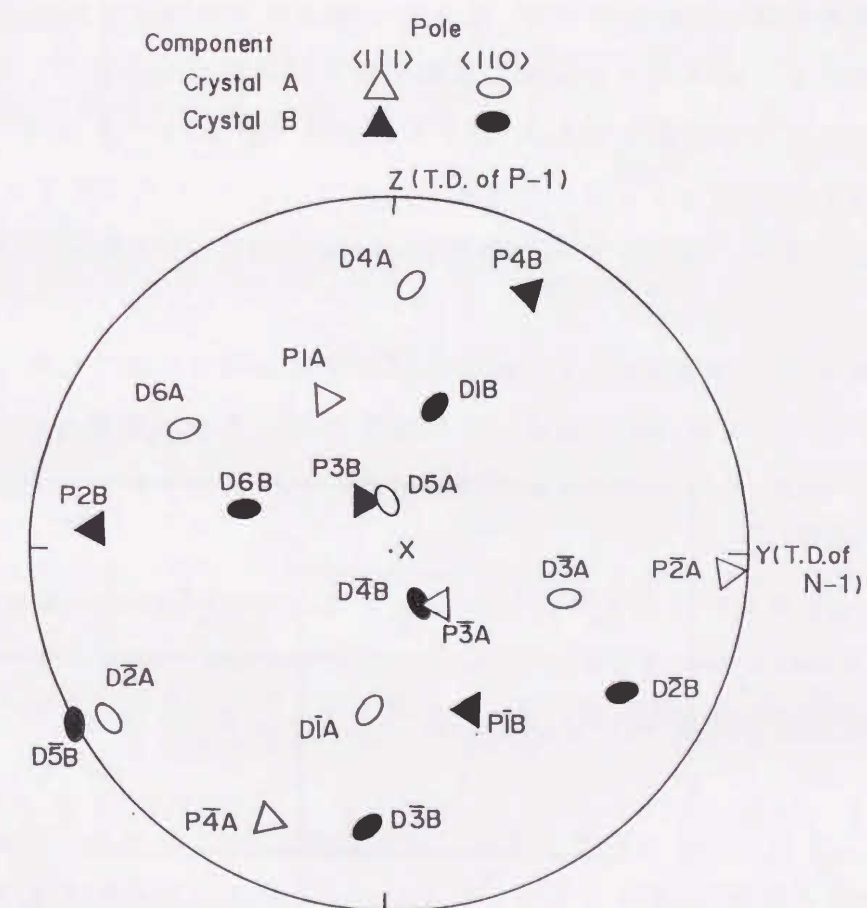


図 8-3 銀双結晶試料 No. 1 の初期方位のステレオ投影図
および P 材と N 材における引張方向

面に平行(Z軸方向)であり、試料N-1Bが粒界面に垂直(Y軸方向)である。それゆえ、当然のことながら2種類の試料(P-1BおよびN-1B)はともに同じ成分結晶からなり、同じ粒界構造をもつ双結晶であるが、方向の異なる引張変形によって粒界近傍では異なるすべり系が活動することが期待できる。それぞれの試料における成分結晶の主すべり系および2次すべり系のシュミット因子を表8-1に示し、主すべり系の模式図を図8-4に示す。これにより、2種類の試料における主すべり系のすべり面およびすべり方向がそれぞれ異なった関係を有していることがわかる。例えば、試料P-1B(図8-4(a))の主すべり系はP1D1AおよびP1D1Bであり、シュミット因子の値(m)はそれぞれ $m=0.50$ および $m=0.49$ であり、それぞれ主すべり系が活動すると両成分結晶ともに粒界へはらせん成分の多い転位が粒界面に平行に侵入・集積し合う。また、主すべり系同士の N_{ij} 値は0.70と大きく、塑性的ひずみの適合性も良い双結晶である。しかし、両主すべり系の活動によって塑性変形が進行すると、粒界面にほぼ垂直な軸の回りに両成分結晶が互いに逆回転し、新しいねじり成分が粒界に加わる(ねじり角は減少する)ようになる。その結果、粒界近傍のおもて面とうら面で異なる局所応力[10]-[13]が発生するタイプの双結晶である。一方、試料N-1B(同図(b))の結晶Aでは主すべり系P4D2AおよびP4D

表8-1 試料No. 1のP材およびN材における主すべり系
および2次すべり系とそのシュミット因子

試料	P材		N材	
	A	B	A	B
主すべり系	P1D1A	P1D1B	P4D3A P4D6A	P4D2B
シュミット因子	0.50	0.49	0.31	0.39
二次すべり系	P4D6A	P4D2B	P1D2A P3D2A	P1D5B
シュミット因子	0.44	0.42	0.25	0.34

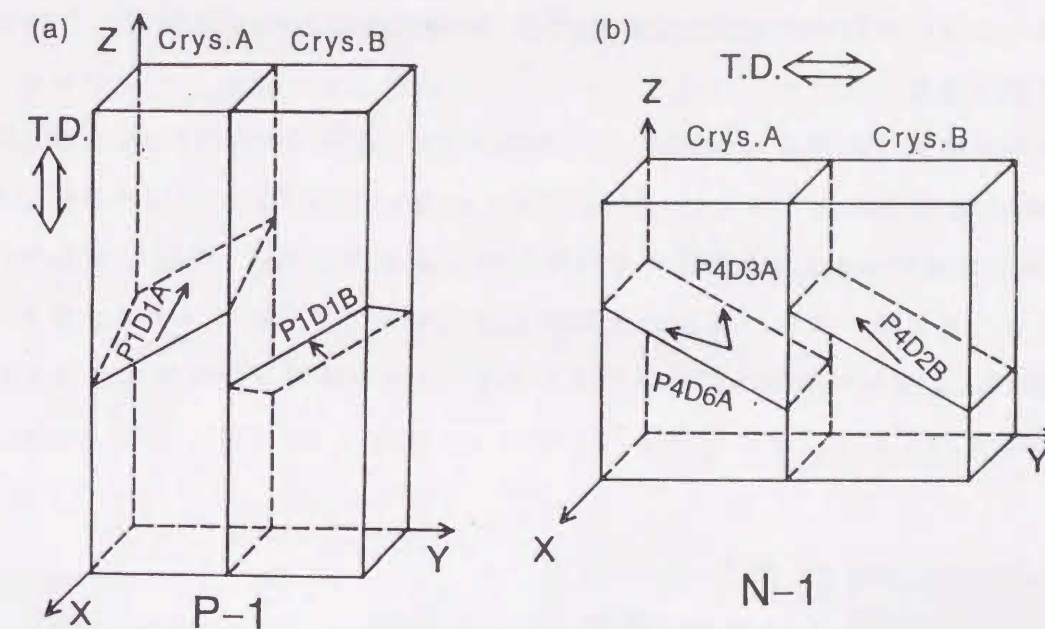


図8-4 試料No. 1のP材およびN材の主すべり系の模式図

6Aのシュミット因子の値が $m=0.31$ と等しく、共面すべりである。それらが活動すると、ともに混合転位が粒界へ侵入・集積する。結晶B側では主すべり系P4D2B($m=0.39$)が活動すると刃状成分の多い転位が粒界面に平行に侵入・集積する試料となる。

30%引張変形後の試料P-1BおよびN-1Bにおける粒界近傍の活動すべり帯の光顕写真を図8-5に示す。試料P-1B(図8-5(a))においては両成分結晶ともマトリックス全域にわたって主すべり系P1D1AおよびP1D1Bが顕著に活動したとみなされる。

これらの結果、試料P-1Bでは両成分結晶とも主すべり系による著しいらせん転位が粒界へ侵入・集積したとみなされる。

次に、試料N-1B(図8-5(b))において結晶A側では主すべり系P4D3AおよびP4D6Aがほぼ全域にわたって均一に活動し、結晶B側では主すべり系P4D2B、さらに、二次すべり系P1D5B($m=0.34$)および隣接結晶Aの主すべり系P4D6Aとの N_{ij} 値

が比較的大きいすべり系P1D6B ($m=0.26$, $N_{11}=0.55$)も活動したとみなされる。さらに、シュミット因子は比較的小さいが、すべり系P2D1B($m=0.22$)が粒界近傍において隣接結晶Aの主すべり系P4D3Aとの N_{11} 値が比較的大きい($N_{11}=0.59$)ために活動したとみなされる。さらに、結晶A側ではP2D1Bとの N_{11} 値がかなり大きいP2D4A($N_{11}=0.81$)がP2D1Bの活動に促されて、粒界近傍において局所的に活動したとみなされる。

これらの結果、試料N-1Bにおいては結晶A側で主すべり系P4D3AおよびP4D6Aの活動による混合成分の転位が、結晶Bでは主すべり系P4D2Bの刃状成分に加え、P1D5BおよびP1D6Bによる刃状成分の多い転位が粒界に侵入・集積したものとみなされる。さらに、両成分結晶とも粒界近傍において局所的に活動したP2D4AおよびP2D1Bによるらせん成分のかなり多い転位も侵入・集積したとみなされる。

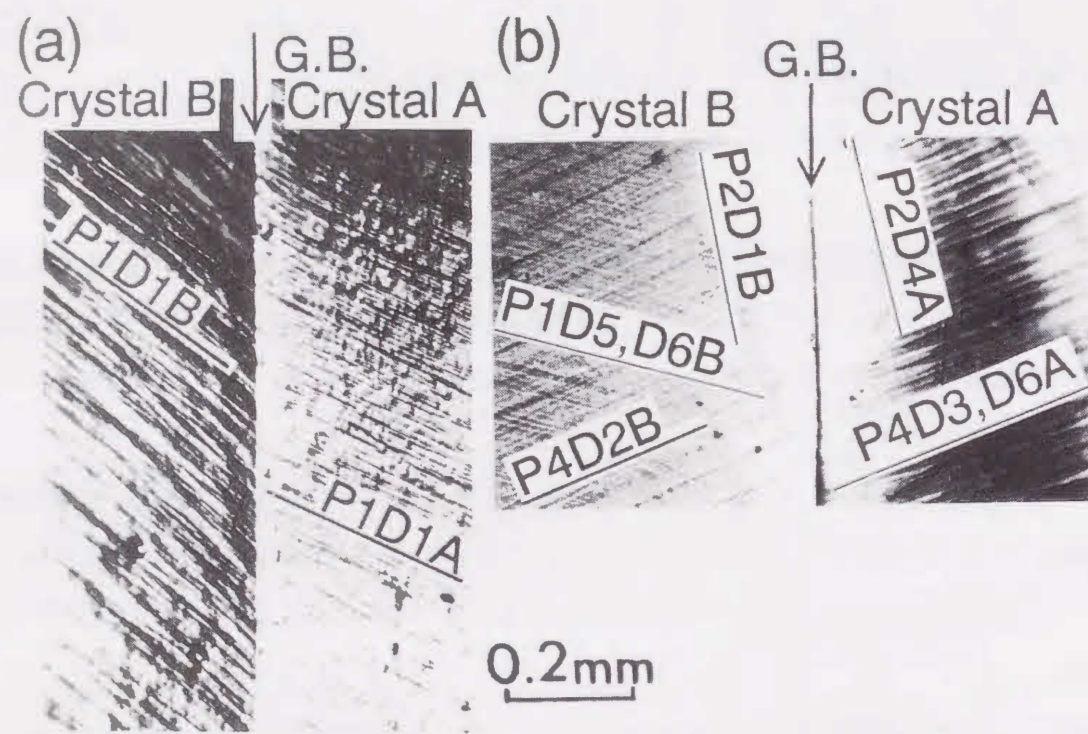


図 8-5 (a): 試料 P-1B および (b): 試料 N-1B における 30% 引張変形後の活動すべり帯の光顕写真

8.3.2 再結晶挙動

試料 P-1F を 673K で (300+480)s 間焼鈍した後のうら面表面層の粒界 (G.B.) 近傍の反射電子線像および各領域における方位の ECP 像を図 8-6 に示す。領域 A および B における反射電子線像はすべり軌跡が残っており、また、ECP 像はまだ不鮮明であり、残留ひずみが存在していることから、これらの領域は変形マトリックスであることがわかる。それに対して、領域 C~F の ECP 像は鮮明であり、それらの領域は再結晶した領域であることがわかる。また、図中における再結晶領域 C および E はそれぞれ二カ所あるが、それらは独立した領域ではあるが、ECP 像がほとんど等しい (1° 以内のずれ) ために同じ記号を記した。これらの領域 A~F における方位を解析し、粒界の模式図および領域 A~F の $\{111\}$ 極点図を図 8-7 (a) および (b) にそれぞれ示した。変形マトリックス A および B は先

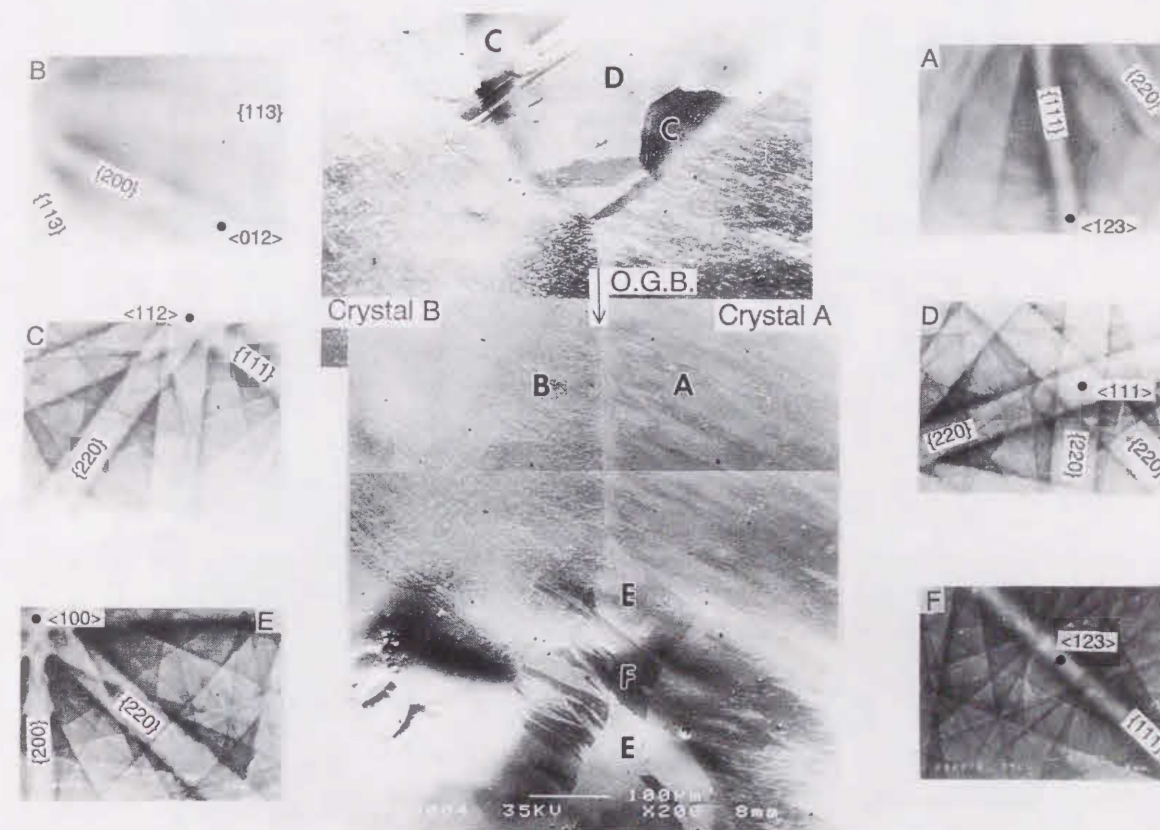


図 8-6 試料 P-1F における焼鈍後 (673K-(300+480)S) の組成像および A~F 領域における ECP 像

に予想したように、互いに粒界に垂直に近い軸まわりに逆回転することによって、 $\pi/20\text{rad}(10^\circ)$ 以内の方位差に接近(単結晶化)している。このことは、主すべり系P1D1Bが優先的に活動したことを示している。再結晶粒Cと結晶Aとの粒界は結晶AのP4A面のトレースをもち、P3A軸まわりに約 70° 回転した方位であるとみなすことができるが、結晶BのP4B面のトレース線に挟まれた細長い形状から、結晶BのP1B軸まわりの双晶であると判断する方が妥当である。再結晶粒Dは両結晶AおよびBに対してランダムな方位のようであるが、再結晶粒Cと双晶関係にあり、結晶Bの多重双晶であるとみなせる。再結晶粒Eはランダム方位であり、再結晶粒Fは再結晶粒Cと同様、変形マトリックスBと双晶関係であるとみなされる。

このように、積層欠陥エネルギーが非常に低い銀の双結晶において、粒界に対してらせん転位が主に侵入・集積した場合は、銅双結晶の場合のような種々の回転角をもつ $\langle 111 \rangle$ 軸回転機構による再結晶粒の形成はほとんど観察されず、再結晶粒の大半は双晶が占めた。

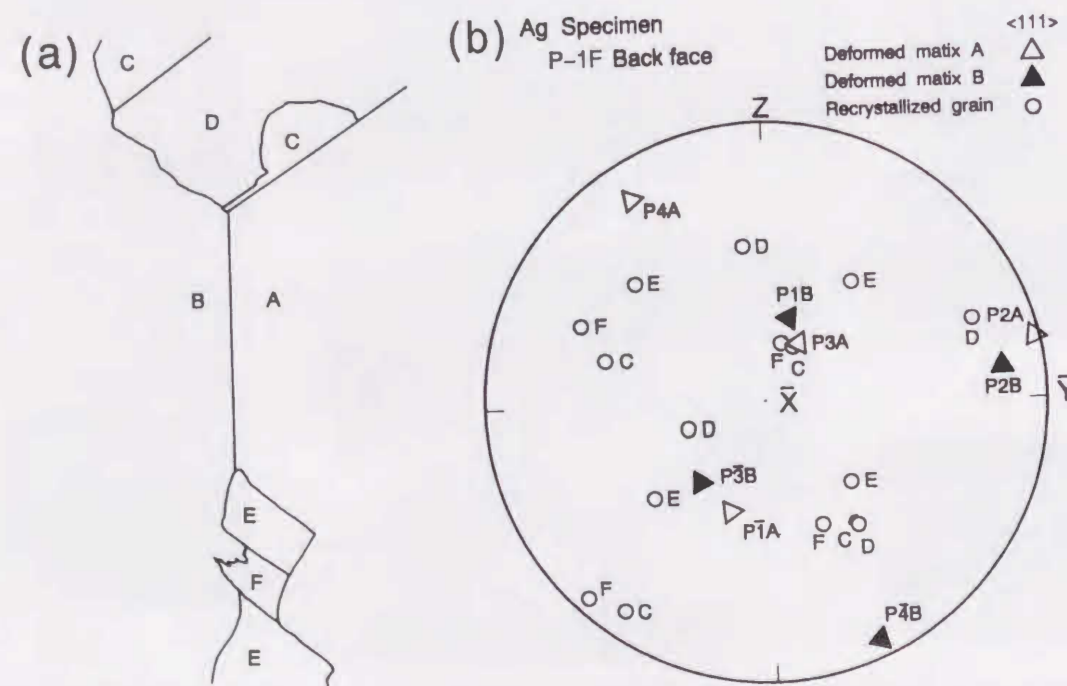


図 8-7 (a):図 8-6における粒界の模式図、(b):領域 A ~ F の $\langle 111 \rangle$ 極図

一方、図 8-8 は試料 N-1F を 673K で 300s 焼鈍した後の粒界(G.B.)近傍における反射電子線像および図中に示した各領域における ECP 像を示す。同図においても結晶 A および B の ECP 像は不鮮明であり、再結晶していないことがわかる。粒界近傍の模式図および元の結晶と再結晶粒 No. 1 ~ 6 の方位の $\{111\}$ 極点図を図

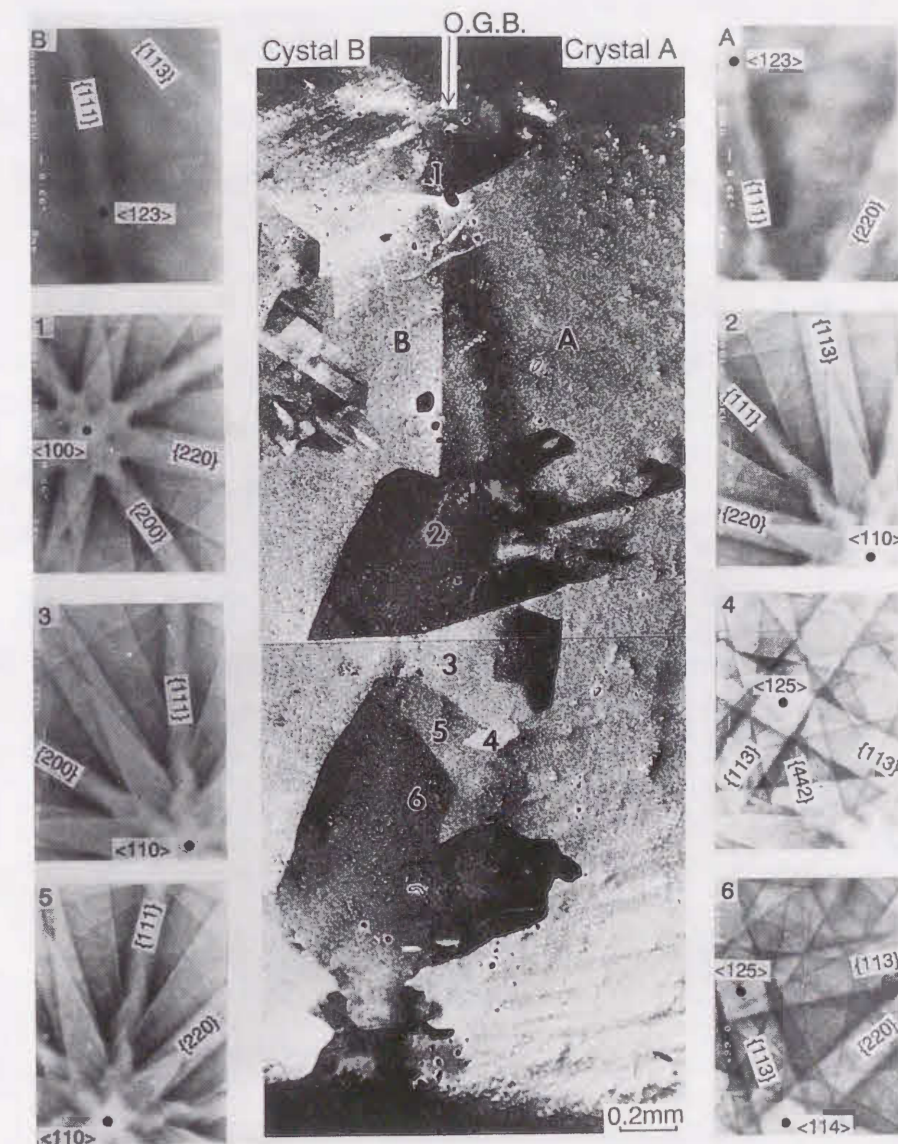


図 8-8 試料 N-1F における焼鈍後(673K-300S)の組成像および再結晶粒 No. 1 ~ 6 における ECP 像

8-9(a)および(b)に示す。

塑性変形にともなう活動すべり系の違いによって、変形後のN-1Fの結晶AおよびBの方位関係は、明らかに、先のP-1Fのものとは異なっている。変形前(図8-3)と比べると結晶Aは比較的類似した方位を示しているが、結晶BはP2B軸まわりに約10°回転しており、P-1Fのように単結晶化はしておらず、P2AまたはP2B軸まわりに約25°の回転方位関係をもっている。図8-9(b)から再結晶粒No. 1はP1B軸まわりに右へ30°回転した方位関係をもつことがわかる。No. 2の方位はP4A軸まわりに左へ回転した双晶であり、No. 3はNo. 2の同じ軸(P4A)まわりに右へ回転した双晶である。そのためNo. 3は結晶Aの方位と似ているが、結晶Aの多重双晶であることがわかる。再結晶粒No. 6はP3A軸まわりに約50°回転した方位関係を有し、No. 5はNo. 6の双晶であることがわかる。これらの結果から、試

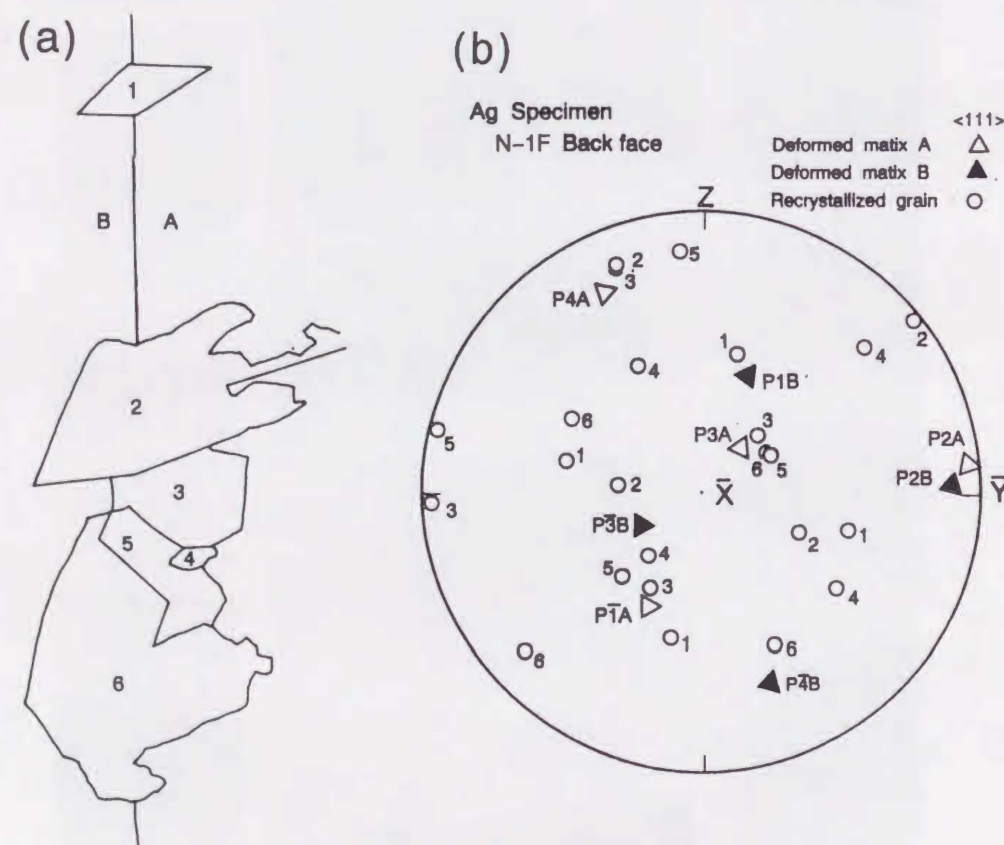


図8-9 (a):図8-8における粒界の模式図
(b):再結晶粒No. 1~6の<111>極図

料N-1Fにおいて主すべり系P4D2Bの刃状成分の多い転位が粒界へ侵入・集積したとみなせたが、その後の両成分結晶の粒界近傍においてのみ顕著に活動したP2D4AおよびP2D1Bによるらせん成分の多い転位が粒界へ侵入・集積したために、<111>軸回転機構による再結晶粒(No. 1およびNo. 6)が形成したとみなせる。

ここで、変形マトリックスと<111>軸回転した方位関係の再結晶粒(N-1FにおけるNo. 1およびNo. 6)が形成したので、猪子ら[14]のアルミニウムにおける<111>軸回転機構による再結晶粒形成モデルに着目して検討してみると、再結晶粒No. 6の方位はP3A軸まわりに回転した再結晶粒であるので、P3A面を交差面とするすべり系が2つ以上活動する必要がある。ここで図8-3よりP3A面を交差面にもつすべり系はP1D2A, P2D4AおよびP4D6Aである。実際、試料N-1Fのうら面の結晶A側では粒界近傍において図8-5(b)よりP2D4AおよびP4D6Aが活動したと判断できるすべり帯が観察できる。したがって、P3A面上でらせん転位のネットワークが形成され<111>軸回転機構による再結晶粒が形成したと考えられる。このように積層欠陥エネルギーがかなり低い銀においては双晶による再結晶粒の形成が非常に顕著であるが、<111>軸回転により形成した再結晶粒は猪子らによるモデル[14]と一致した。

また、試片P-1Fのように活動したすべり系のらせん転位が顕著に粒界へ侵入・集積した場合でも、多重すべりによる1つの面上において2つ以上の交差すべり系が活動しない場合、変形マトリックスと<111>軸回転した方位関係をもつ再結晶粒(双晶は除く)は生じにくいことがわかった。

8.3.3 粒界予融解挙動

図8-10(a)に30%引張変形後の試料P-1Bにおけるうら面の粒界近傍の活動すべり帯の光顕写真を示す。うら面においては両成分結晶ともマトリックス全域にわたって主すべり系PID1A($m=0.50$)およびPID1B($m=0.49$)が顕著に活動し、この結果、粒界へは両成分結晶とも主すべり系の顕著な活動による、らせん成分のかなり多い転位が粒界へ侵入・集積したとみなされる。

図8-10(a)で観察したうら面表面層の粒界近傍の変形組織との対応をつけるために、双結晶試料のおもて面側から薄膜化し、同じうら面の表面層の粒界近傍を

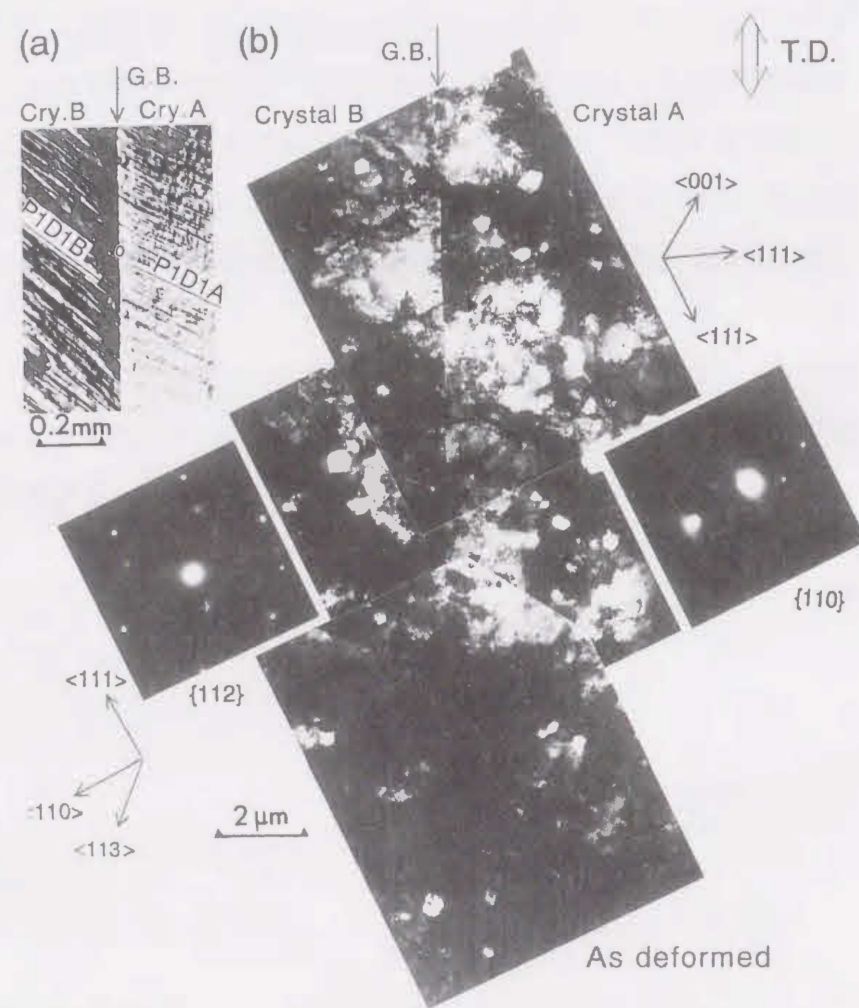


図8-10 試料P-1Bにおける30%引張変形後の活動すべり帯の光顕写真(a)および内部組織TEM写真(b)

TEM観察した結果の一例を図8-10(b)に示す。図8-10(b)の観察領域は同図(a)における黒丸領域に相当し、かなり局所的ではあるが、代表的な粒界であるとみなせる。この領域はマクロ的(図8-10(a))には、主に主すべり系が顕著に活動した領域であり、主すべり系のらせん転位が顕著に活動したとみなされる。このようにらせん転位が主に粒界へ侵入・集積したとみなせる試料P-1Bにおける30%の引張変形後の粒界は、TEM観察(図8-10(b))においてもかなりの直線性を保っていることがわかる。さらに、粒内の転位組織はらせん転位が顕著に活動した場合にみられる、転位密度の高い領域と低い領域との境界に明確なセル壁を形成しないという特徴をもっていることがわかる。

この試料をTEM内において昇温その場観察し、加熱中、約780K(0.63 T_m)で写真撮影し、さらに、そのまま940K(0.76 T_m)まで昇温後、室温まで冷却した後のTEM写真を図8-11(a)および(b)にそれぞれ示す。図8-10(b)の組織観察した

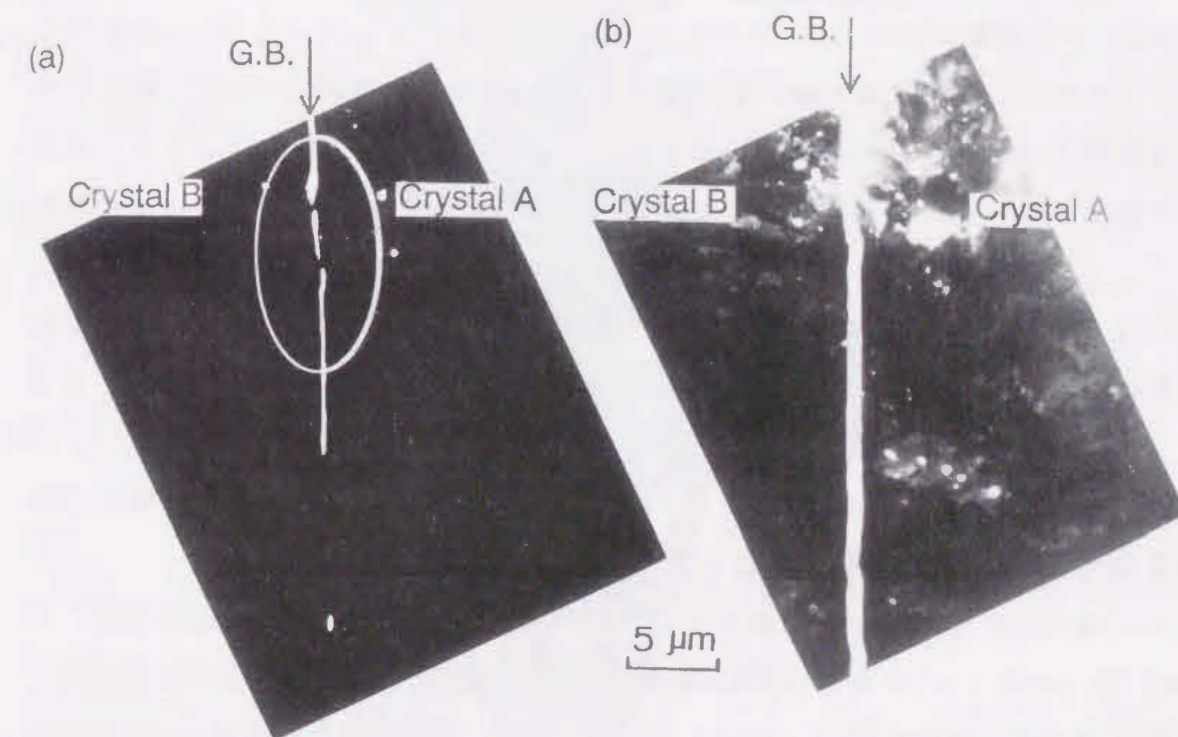


図8-11 図8-10における低倍率同一視野写真

(a):昇温中(約0.63 T_m)

(b):昇温後(0.76 T_m)、室温で撮影

領域は図8-11(a)において白丸で記した領域であり、同一視野写真であるが、倍率が異なる。試料P-1Bは $0.63T_m$ において粒界は融解を生じ始め、 $0.76T_m$ まで昇温すると長さ約 $100\mu m$ にも達した。また、同図(a)は加熱中に撮影したために、露出不足により詳細な組織観察は不可能であるが、粒界の融解は連続的な粒界(G.B.)において部分的に生じ始めたことが分かる。そして、図8-11(b)に示すように、昇温による予融解の進行にともない予融解部がつながり、予融解部(孔)の幅は約 $1\sim 2\mu m$ 程度になった。

次に、試料N-1Bの30%引張変形後のうら面における粒界近傍の活動すべり帯の光顕写真およびその内部組織TEM写真をそれぞれ図8-12(a)および(b)に示す。なお、TEM写真(図8-12(b))と対応させるために光顕写真(同図(a))をうら焼きした。マクロ的(光顕観察)には第8.3.1節において述べたとおり、結晶A側では主すべり系P4D3AおよびP4D6Aの活動による混合成分の多い転位が、結晶B側では主すべり系P4D2Bの刃状成分に加え、P1D5BおよびP1D6Bによる刃状成分の多い転位が粒界に侵入・集積したものとみなせる。さらに、粒界近傍において局所的に活動したP2D4AおよびP2D1Bによるらせん成分のかなり多い転位も侵入・集積したとみなされる。この変形組織の内部組織をTEM観察(図8-12(b))した結果、粒界は試料P-1B(図8-10(b))ほど直線性を保っていないことがわかる。また、あまり明確ではないが、結晶A側では左下がりの帯状のセル壁らしき転位組織が観察できる。結晶B側では所々に正方形に近いセルが形成しかけていることもわかる。このことは結晶A側へは刃状成分の多い転位の侵入・集積による帯状のセル組織が形成し、結晶B側ではらせん転位の活動による転位密度の高い領域と低い領域との境界が曖昧な転位組織を示しているとみなせる。したがって、図8-12(a)(あるいは図8-5(b))での判定どおり刃状成分の多い転位に加え、らせん成分の多い転位も粒界へ侵入・集積したことがわかる。

この薄膜試片を昇温その場観察しながら、加熱中約 $950K(0.77T_m)$ で図8-12(b)と同一視野写真(倍率は異なる)を撮り、さらに、 $1023K(0.83T_m)$ まで昇温後、室温まで冷却した後のTEM写真を図8-13(a)および(b)にそれぞれ示す。図8-13(a)は加熱中の撮影によるため、組織は観察できないが、 $0.77T_m$ において粒界予融解が生じ始めたことがわかる。その後 $0.83T_m$ まで昇温しても粒界の融解部の長さは進展しなかった。これは $950K(0.77T_m)$ (同図(a))においてすでに膜厚

の厚い方(下方)に再結晶粒(R.G.)が形成したために、ひずみを蓄えた元の粒界(G.B.)がなくなったためである。

さらに、図8-13(b)において結晶Bの粒内には正方形の明確なセルが形成していることがわかる。また、薄膜試片表面を覆う酸化膜が約 $0.4T_m$ で消滅(分解)する銀においては、 $0.83T_m$ の高温まで昇温するとかなり分厚い領域まで転位を含む結晶粒の融解(おそらく表面予融解による)および蒸発がみられる。

この試料(N-1B)は試料P-1Bに比べて変形後セル組織を形成(転位の整列)し、昇温によっても転位が整列(消滅、合体、再配列を含む)しやすいようで、それが

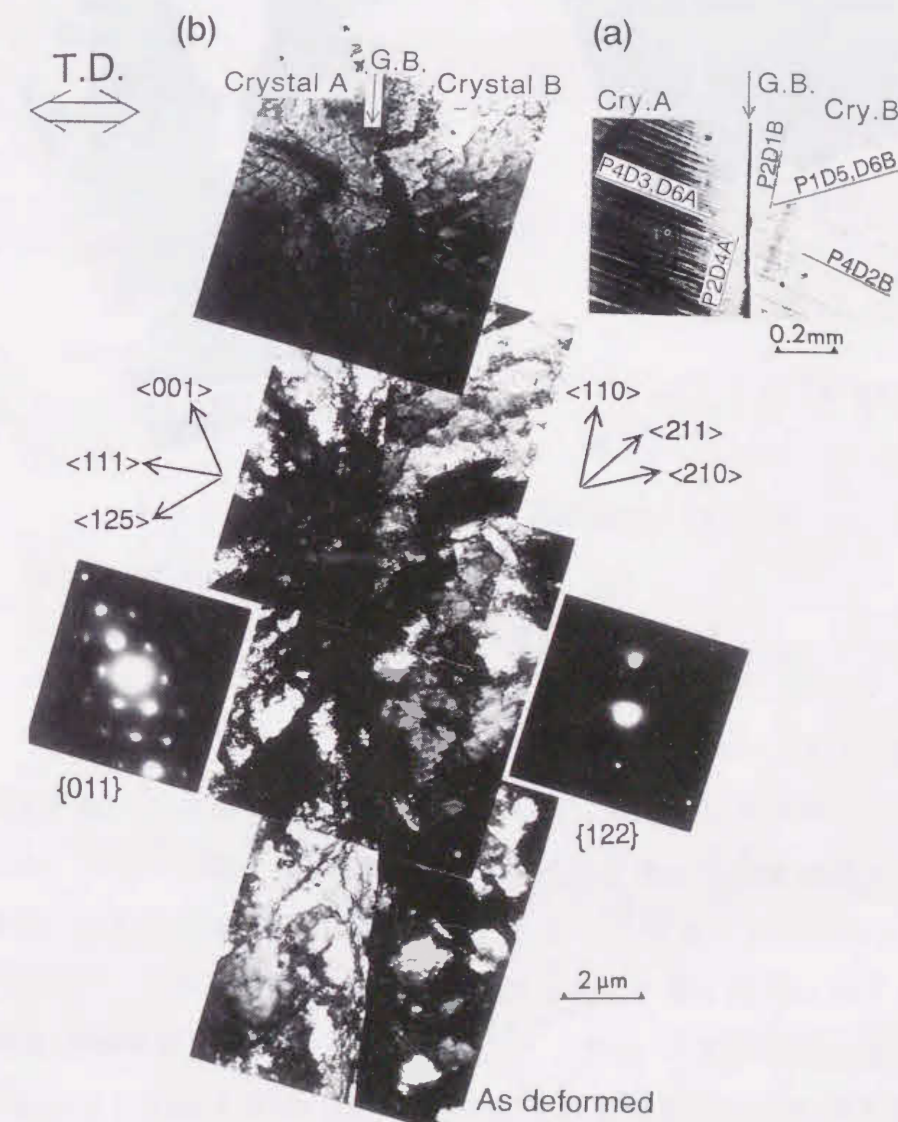


図8-12 試料N-1Bにおける30%引張変形後の活動すべり帯の光顕写真(a)および内部組織TEM写真(b)

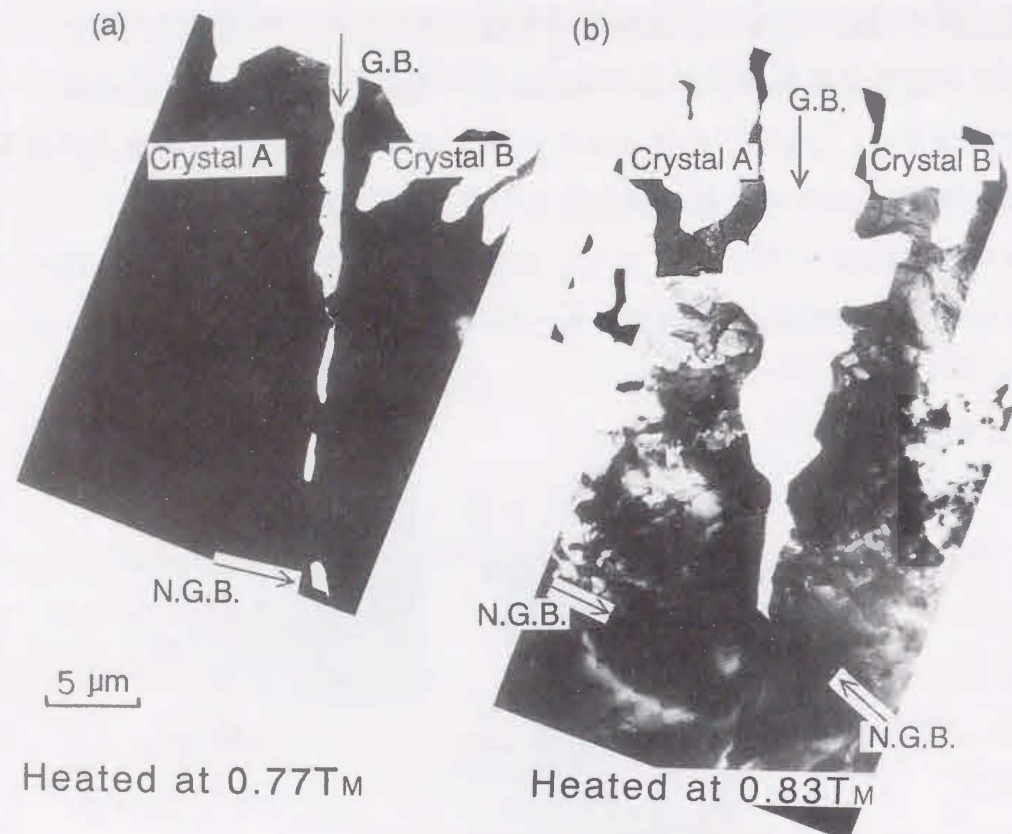


図 8-13 図 8-12 における低倍率同一視野写真

(a): 昇温中 (約 $0.77T_M$)

(b): 昇温後 ($0.83T_M$)、室温で撮影

予融解の開始を遅らせたのかも知れない。

このように、銅双結晶と同様、単一銀双結晶から切り出した、成分結晶 A および B が同じ方位関係をもつ粒界においても、引張方向を変えて変形 (30% の引張変形) を与え、粒界近傍で活動したすべり系が異なると、粒界構造および粒界近傍で活動した転位の種類は変化した。その結果、粒界が引張方向に平行であり、らせん成分の多い転位が侵入・集積する試料 (P-1B) の粒界の融解開始温度 T_m は $0.63T_M$ (長さ約 $100\mu m$ にまで及ぶ) であり、一方、多重すべりにより刃状およびらせん成分の転位が侵入・集積する試料 (N-1B) では $T_m = 0.77T_M$ と異なった値を示した。

8.4 試料 No. 2 (P-2, N-2) における粒界予融解挙動

図 8-14 に試料 No. 2 の成分結晶 A および B の初期方位および引張試料 P-2 および N-2 の引張方向 (T.D.) をそれぞれ示す。結晶 A は B を Y 軸に近い共通な $\langle 100 \rangle$ 軸のまわりに 20° 回転した方位関係をもつ。これらの試料の主すべり系および 2 次すべり系のシュミット因子を表 8-2 に示す。また、試料 P-2 および N-2 のそれぞれの主すべり系の模式図を図 8-15 に示す。試料 P-2 および N-2 とともに主すべり系が活動すると刃状成分の多い転位が粒界に侵入・集積するタイプである。

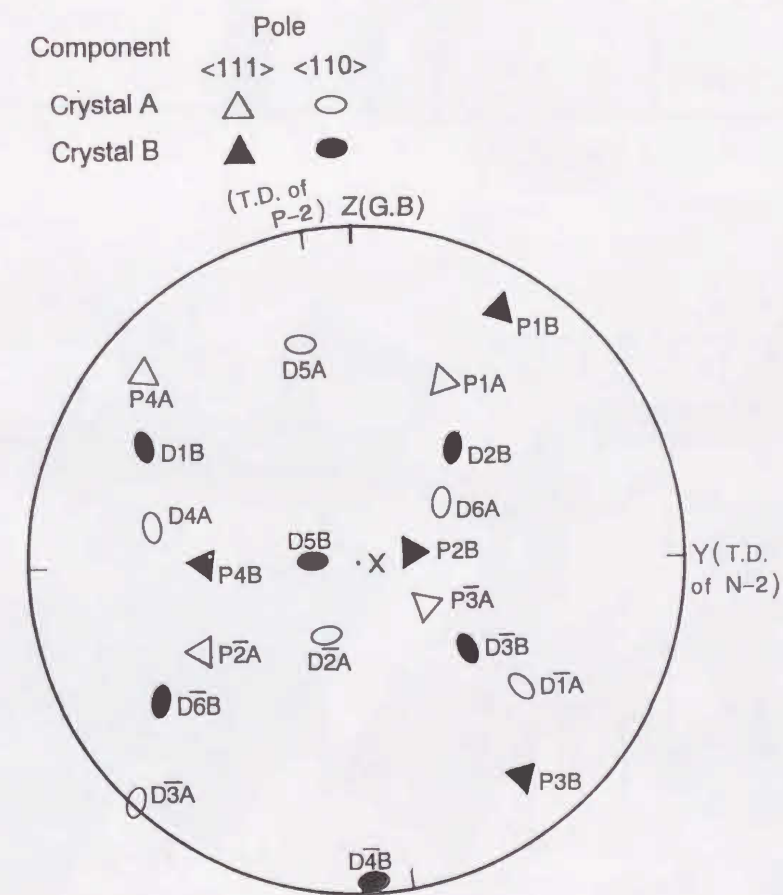


図 8-14 試料 No. 2 における成分結晶の初期方位のステレオ投影図
および P 材、N 材における引張方向

表 8-2 試料 No. 2 の P 材および N 材における主すべり系
および 2 次すべり系とそのシュミット因子

試料	P 材		N 材	
結 晶	A	B	A	B
主すべり系	P 1 D 1 A	P 1 D 1 B	P 2 D 1 A P 4 D 3 A	P 3 D 6 B
シュミット因子	0. 4 6	0. 4 4	0. 4 9	0. 4 5
二次すべり系	P 4 D 3 A	P 1 D 3 B P 3 D 2 B	P 1 D 4 A	P 1 D 1 B P 4 D 3 B
シュミット因子	0. 4 5	0. 3 9	0. 3 7	0. 4 3

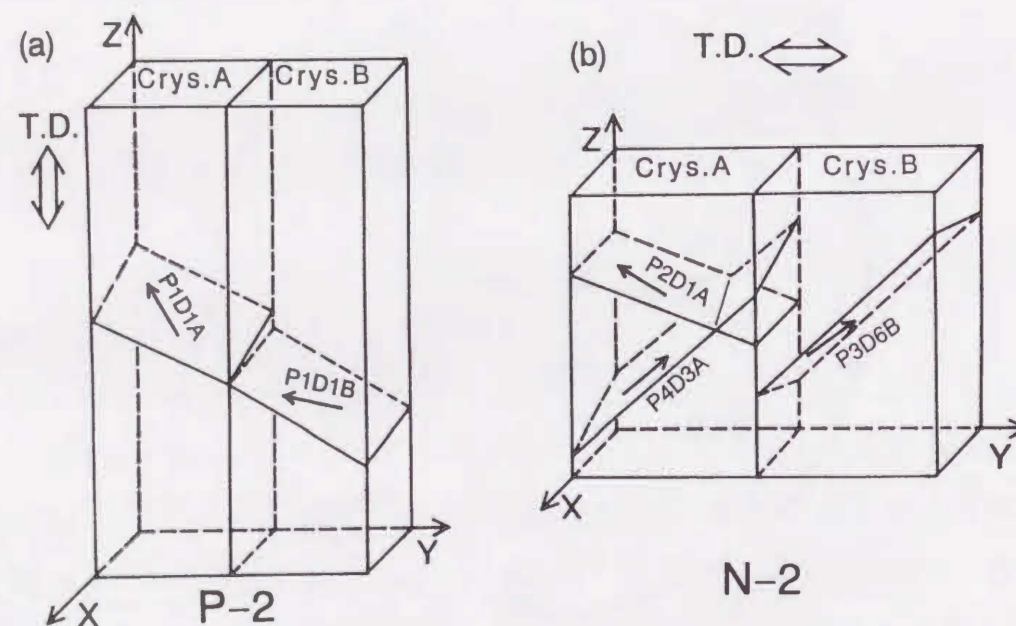


図 8-15 試料 P-2 および 試料 N-2 の主すべり系の模式図

図 8-16(a) に試料 P-2 の 30% 引張変形後のおもて面における粒界近傍のすべり帯の光顕写真を示す。両成分結晶とも主すべり系 P1D1A ($m=0.46$) および P1D1B ($m=$

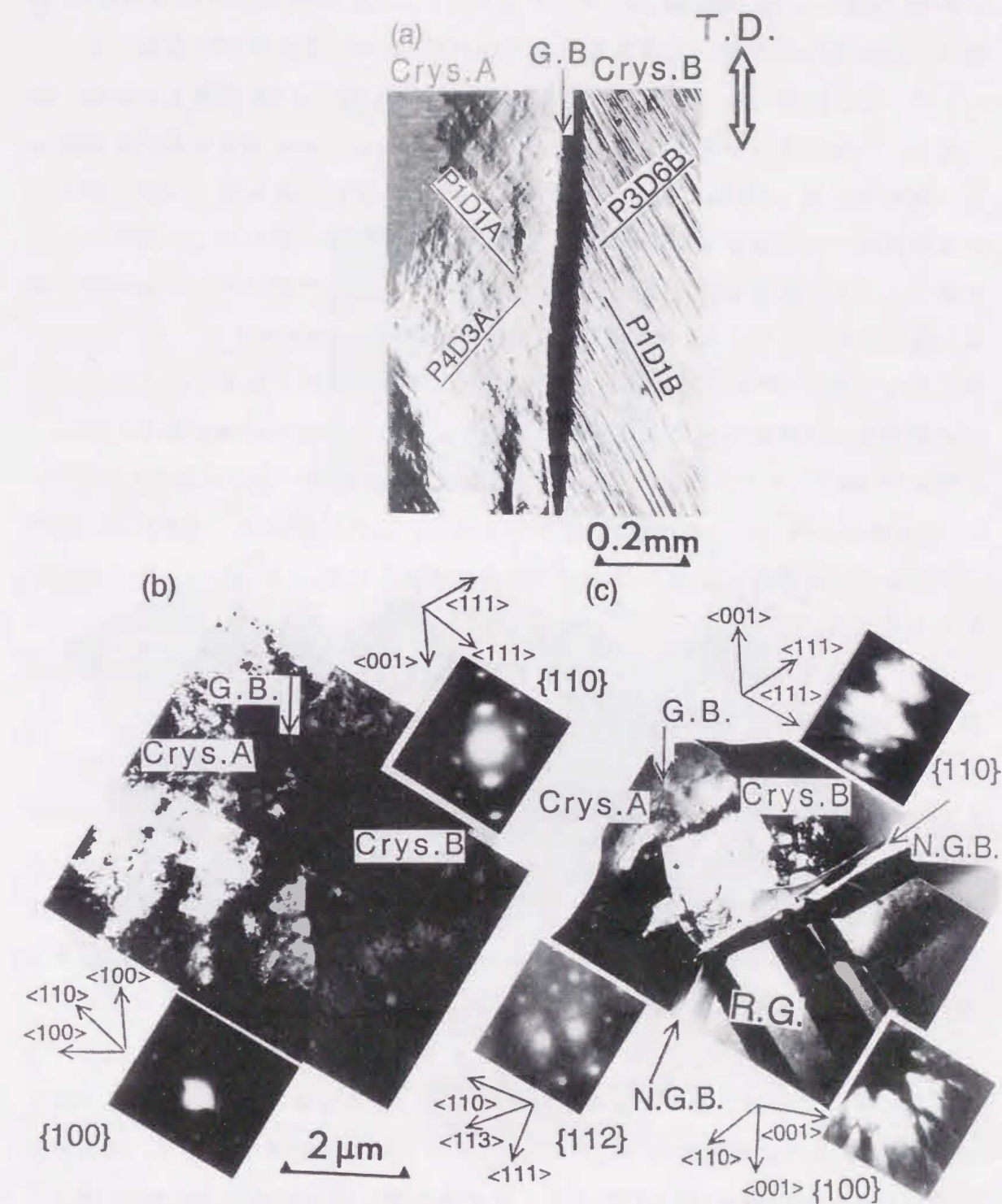


図 8-16 試料 P-2 における 30% 引張変形後の活動すべり帯の光顕写真(a)、
変形内部組織(b)および同一視野における昇温後 ($0.81T_m$) の TEM 写真(c)

0.44)が顕著に活動し、さらに、結晶A側では主すべり系とシュミット因子の値がほぼ等しく、隣接結晶の主すべり系 P1D1Bとの N_{ij} 値が大きい($N_{ij}=0.88$)すべり系P4 D3A($m=0.45$)も活動したとみなされる。また、結晶B側の粒界の近傍(同図(a)の黒い領域)においては隣接結晶のP4D3Aと応力伝達係数が大きく、シュミット因子も比較的大きい2次すべり系P3D6B($m=0.32$, $N_{ij}=0.74$)の著しい活動がみられる。これらすべり系の活動により、両成分結晶とも刃状成分の多い転位がより一層粒界へ侵入・集積したとみなされる。この観察した表面層の粒界近傍における変形後のTEM組織を図8-16(b)に示す。光顕観察においては直線的である粒界が、TEM観察するとかなりウェーブしていることがわかる。この粒界に接して転位密度のかなり低いと判断される領域(白い部分)が存在していることから、銅双結晶の場合(図3-14)と同様、刃状成分の多い転位が活動することによる粒界近傍の転位の再配列が生じた可能性がある。この試料をその場観察しながら1000K(0.81 T_M)まで昇温(図8-16(c))すると、膜厚の分厚い方からは再結晶粒(R. G.)が形成し、薄い方からは融解・蒸発が生じた。しかしながら、再結晶粒と変形マトリックス結晶粒との粒界(N. G. B.)はもとより旧粒界(G. B.)においても融解は生じなかった。

次に、試料N-2の場合、30%引張変形後の光顕観察(図8-17(a))による粒界近傍における活動すべり系を調べてみると結晶A側では主すべり系P4D3A($m=0.49$)が広範囲において活動した。その後、変形の進行によって2次すべり系P1D4A($m=0.37$)が活動したとみなされる。しかしながら、粒界の極く近傍においては隣接結晶の主すべり系P3D6B($m=0.45$)との N_{ij} 値が非常に大きい($N_{ij}=0.91$)もう一つの主すべり系P2D1A($m=0.49$)が、顕著に活動したとみなされる。結晶B側においては明瞭なすべり帯の観察ができない主すべり系P3D6B($m=0.45$)が活動した。その後、約10°結晶回転が生じ(すべり帯の回転から判断)、2次すべり系P2D6B($m=0.26$)が顕著に活動した。これはP3D6Bのすべり帯がP2D6Bのすべり帯のポケている領域において観察できることから判断できる。その結果、粒界へは結晶A側ではP4D3Aによる刃状転位およびP2D1Aによる刃状成分の多い混合転位が、結晶B側においてもP3D6BおよびP2D6Bによる刃状成分の多い混合転位が主に侵入・集積したとみられる。

この観察面の表面層の粒界近傍における変形後の薄膜TEM写真を図8-16(b)

に示す。この試料においても刃状成分の多い転位が顕著に粒界へ侵入・集積したために、変形によって粒界はすでによりウェーブし、転位密度の低いと判断される(白く見える)部分が形成していることがわかる。組織観察後、970K(0.79 T_M)まで昇温(同図(c))しても、粒内転位は整列したが、粒界の予融解は生じなかった。

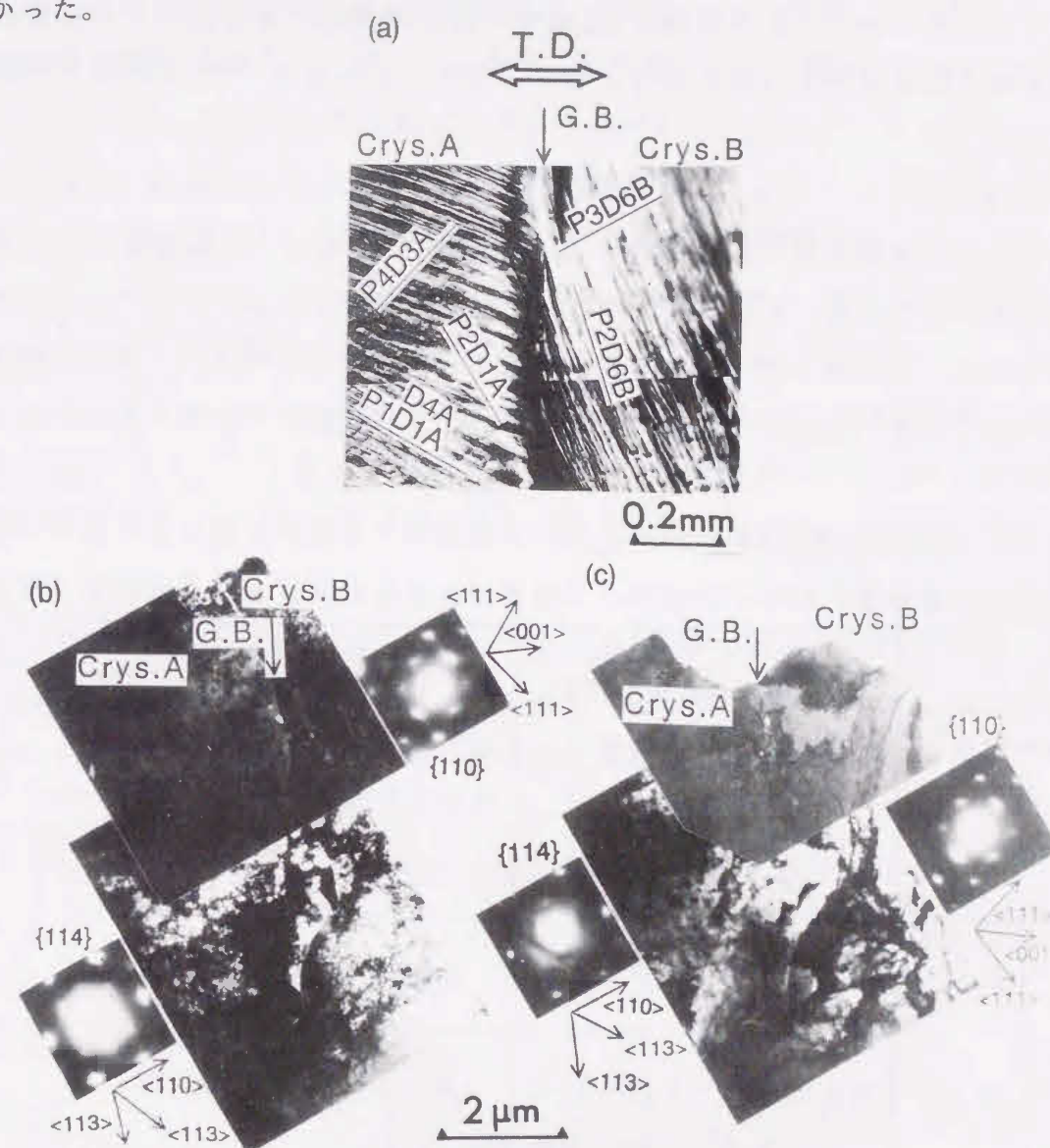


図8-17 試料N-2における30%引張変形後の活動すべり帯の光顕写真(a)、変形内部組織(b)および同一視野における昇温後(0.79 T_M)のTEM写真(c)

このように試料No. 2(P-2およびN-2)においては、引張方向が異なっても刃状成分の多い転位が顕著に侵入・集積した粒界であり、1000K(0.81 T_M)あるいは970K(0.79 T_M)まで昇温しても粒界の融解は生じなかった。

8.5 銀の粒界における活動すべり系と再結晶および

粒界予融解の関連についての考察

銀双結晶試料No. 1 およびNo. 2 における30%引張変形後、粒界近傍において活動したすべり系によって粒界へ侵入・集積する転位の種類、変形後のTEM観察における粒界の状態および銀の融点に対する粒界予融解温度の比(T_m/T_M)を表8-3に示した。

第8.3.2節において、試料No. 1 の双結晶から切りだした引張試料(P-1FおよびN-1F)を30%引張変形後、バルク材のまま焼鈍・再結晶化し、試料表面の粒界近傍において形成した再結晶粒について調べた結果、積層欠陥エネルギーがかなり低い銀においては焼鈍双晶の形成が非常に顕著であったが、試料N-1Fでは粒界へらせん成分の多い転位が主に侵入・集積し、かつ、多重すべりによる交差面上

図8-3 銀双結晶試料(No. 1、2)における活動すべり系による粒界への集積転位、変形後の粒界の状態および融点に対する粒界予融解温度の比

銀双結晶 試料		粒界へ侵入・集積したと みなせる転位の種類		TEM観察に おける変形後の 粒界の状態	T_m/T_M
		Crystal A	Crystal B		
No. 1	P-1B	らせん転位	らせん転位	直線的	0.63
	N-1B	刃状転位と らせん転位	刃状転位と らせん転位	少し波状 ($<0.5\mu m$)	0.77
No. 2	P-2	刃状転位	刃状転位	波状 ($<1\mu m$)	>0.81
	N-2	刃状転位	刃状転位	波状 ($<1\mu m$)	>0.79

でのらせん転位のネットワークの形成によるとみられる $\langle 111 \rangle$ 軸回転機構による再結晶粒が生じたことを述べた。このことは試料N-1Fにおいて粒界へらせん成分の多い転位が顕著に侵入・集積していたことを裏付ける。さらに、試料P-1Bでは変形後のTEM観察(図8-10(b))においても粒界の直線性がかなり保たれていた。これは銅双結晶の粒界における場合(図5-1)と同様、粒界へらせん転位が顕著に侵入・集積していることに対応している。そして試料P-1Bは、試料N-1Bよりも粒界の直線性が保たれていることなどからも判断できるように、らせん成分の多い転位がより顕著に粒界へ侵入・集積したと考えられる。その結果、試料P-1Bは試料N-1Bよりも低い温度において粒界の予融解が生じた。このことは銅(第5.4節)と同様、らせん成分の多い転位が顕著に侵入・集積した粒界はより低い温度において予融解が生じるといえる。

一方、刃状成分の多い転位が粒界に顕著に侵入・集積した場合(試料P-2およびN-2)、アルミニウムおよび銅に見られるような変形帯の方向に沿うセル壁は明確に形成しないが、変形中に粒界近傍の転位の再配列が生じることは銅双結晶の場合と同様であり、粒界予融解も同様に生じにくいことが明らかになった。これは、刃状転位が顕著に侵入・集積した粒界は、転位の消滅(合体)が生じ、図8-16(b)および図8-17(b)に示すように粒界近傍の転位密度が粒内よりも低いことが粒界の予融解を生じ難くしている一因と考えられる。

8.6 結言

焼鈍温度では既に酸化膜がなく、積層欠陥エネルギーがかなり低く(アルミニウムに比べて約1/15)、部分転位に拡張しやすい銀において、旧粒界の構造が同一で、両成分結晶の方位関係が同じである純度99.999mass%双結晶材から、引張方向が粒界面に対して平行および垂直方向の2種類の引張試料を作製した。それぞれの引張試料に30%の引張変形を与え、粒界近傍において活動したすべり系の相違が粒界近傍の再結晶粒形成に及ぼす影響を調べ、アルミニウム(第9章)および銅双結晶と比較・検討した。さらに、同一引張試料を用いて薄膜化した後、TEM内で昇温することによって、酸化膜の有無および粒界近傍において活動した活動すべり系の違いが、粒界の予融解現象に及ぼす影響を調べた。また、再結晶粒の形成との関連性とも比較・検討した結果、次のことが明らかになった。

(1) 酸化膜の存在しない銀双結晶は、銅よりも幅広く粒界予融解が生じるとともに、表面予融解がより活発である。

(2) 銅の場合は、わずかな酸化膜が表面予融解を抑制し、粒界予融解がはっきり現れるようである。

(3) 変形前の粒界が同じであっても、変形履歴(粒界近傍において活動するすべり系が異なれば、銅と同様、銀の粒界予融解開始温度は異なる。

(4) 銀はアルミニウムはもとより、銅よりも積層欠陥エネルギーが低いため、主に焼鈍双晶による再結晶粒が粒界部から顕著に形成する。

(5) 粒界にらせん転位が顕著に侵入・集積する試料P-1Bにおける粒界の予融解温度(T_m)は $T_m = 0.63 T_M$ であり、結晶A側に混合転位およびらせん転位が、結晶B側に刃状転位およびらせん転位の多重すべりが粒界へ侵入・集積した試料N-1Bにおいては $T_m = 0.77 T_M$ であった。この粒界ではバルクの再結晶化において $\langle 111 \rangle$ 軸回転機構の再結晶粒が生じた。

(6) 粒界に刃状転位が主に侵入・集積した試料No. 2においてはP材およびN材とも粒界の予融解は生じなかった。

(7) 銅双結晶と同様、塑性変形した銀薄膜双結晶においてもらせん成分の多い転位が侵入・集積した粒界は、刃状成分のものよりも低い温度で粒界の融解が生じる。

(8) らせん成分の多い転位が主に粒界へ侵入・集積し、多重すべり系が交差面上で活動した場合は、双晶に加えて、アルミニウムおよび銅の双結晶と同様に、 $\langle 111 \rangle$ 軸回転機構によって粒界近傍に再結晶粒が形成する。

参考文献

- [1] M. Hansen: Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, (1958), 35.
- [2] A. Seeger and G. Schock: Acta Met., 1(1953), 519.
- [3] 猪子富久治: 日本金属学会会報, 33(1994), 1505.
- [4] H. Fujita: J. Phys. Soc. Japan, 16(1961), 397.
- [5] S. R. Goodman and H. Hu: Trans. AIME, 230(1964), 1413.
- [6] H. Hu and R. S. Cline: J. Appl. Phys., 32(1961), 760.
- [7] M. A. Meyers and L. E. Murr: Acta Met., 26(1978), 951.
- [8] H. W. F. Heller, C. A. Verbraak and B. H. Kolster: Acta Met., 32(1984), 1395.
- [9] J. F. Butler and H. Hu: Mat. Sci. Eng., A111(1989), 95.
- [10] 美馬源次郎, 猪子富久治, 安宅健: 日本金属学会誌, 42(1978), 887.
- [11] 猪子富久治: 軽金属学会誌, 30(1980), 512.
- [12] 猪子富久治: 日本金属学会会報, 31(1992), 123.
- [13] 有光隆: 大阪大学博士論文, (1989), 105.
- [14] 猪子富久治, 栗本政雄, 檜原恵蔵: 日本金属学会誌, 54(1990), 642.

第9章 塑性変形した種々の金属薄膜における 粒界予融解

9.1 緒言

第5章以下で塑性変形した銅および銀の薄膜試料をTEM内において昇温すると、融点の半分程度の非常に低い温度において粒界部が融解したことを報告した。また、常温(300K)が再結晶温度であり、400K(0.6 T_M)での飽和蒸気圧が 10^{-5} Pa [1]程度である亜鉛においては、TEM内での昇温にともなって昇華が生じ、粒界の予融解現象が観察できなかった。また、アルミニウムにおいて、Balluffiら[2]-[4]は純度99.995mass%多結晶材を用いて詳細に粒界転位および粒界構造を調べ、粒界の融解温度を測定した結果、0.999 T_M まで融解現象は認められなかったと報告している[4]。

そこで、本章においてはFCC金属であるアルミニウムおよびニッケルについての粒界予融解現象を調べる。

まず第一に、銅に比べて積層欠陥エネルギーが約5倍(200mJ/m²[5])あり、異方性<注1>が $a = 1.4$ [7]であり、金属材料においてはタングステン($a = 1.0$ [8])に次いで小さい値をもつアルミニウムについて調べる。

積層欠陥エネルギーの値が大きいということは、前章においても述べたように、塑性変形により交差すべりが生じやすく、また、部分転位に拡張し難いため、導入される転位は完全転位の状態であり、回復(ポリゴニゼーション化)が生じやすいという特性をもつことを意味する。

第2に、ニッケルについて調べる。積層欠陥エネルギーは銅に対して約2倍[9]有し、結晶の異方性 a は2.4[10]である。

<注1> 結晶の異方性を表す係数 a は次式[6]で表される。

$$a = 2(S_{11} - S_{12}) / S_{44}$$

表9-1に本論文(本章を含む)において用いたFCC金属の結晶学的異方性および銅に対する積層欠陥エネルギー(SFE)および融点の比率をそれぞれ示す。銀は異方性および融点が銅とほぼ等しく、積層欠陥エネルギーだけがかなり小さいことがわかる。また、ニッケルは積層欠陥エネルギーおよび異方性が銅とアルミニウムの中間の物性値をもつ。

表9-1 銅に対するSFE, a および融点の比率

試料材質	SFE ¹⁾	異方性: a	融点
Ag	0.3	3.0(0.9)[13]	0.9
Al	5	1.4(0.4)	0.7
Ni	2	2.4(0.7)	1.3
70Cu-30Zn	0.7	4.0(1.2)[14]	0.9
Cu	1	3.3(1.0)[15]	1

注1): 積層欠陥エネルギーの絶対値[5][9][11][12]は測定方法により大きく異なるが、相対的な値は信用できる。
()内の数値は銅に対する比率

9.2 実験方法

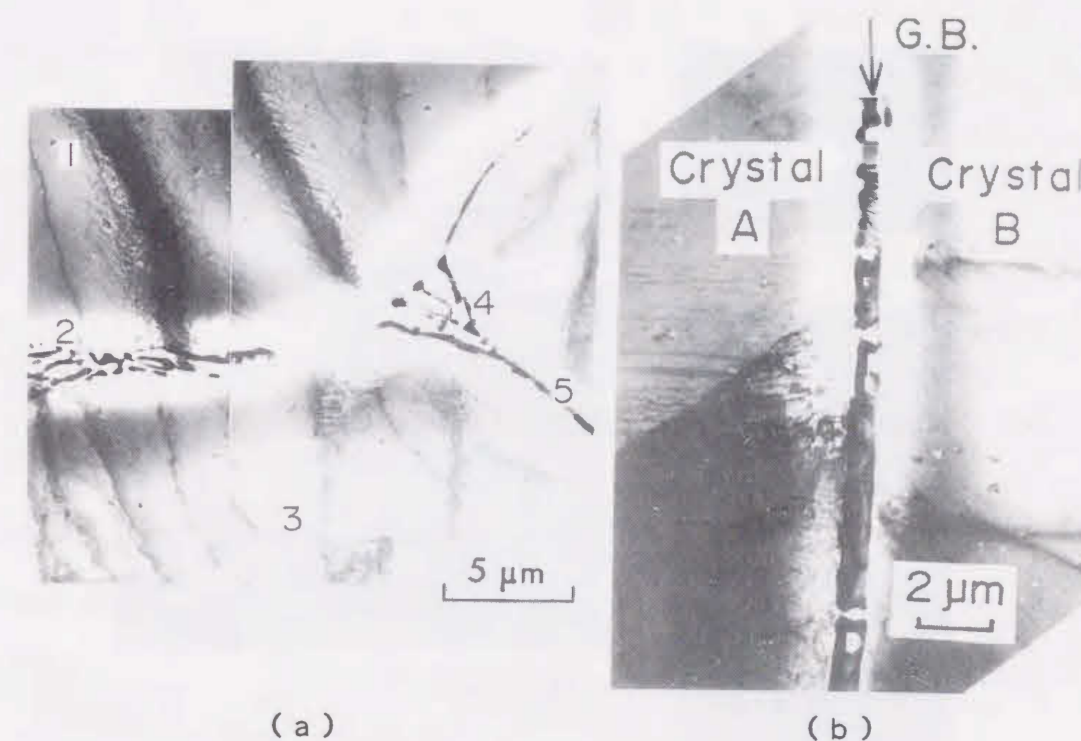
純度99.99mass%のアルミニウムおよびニッケルの多結晶材にそれぞれ98%の圧延変形を与えた後、TEM観察用薄膜試料をTwin-jet法により作製した。圧延条件は第6.2節において述べたとおりである。

また、アルミニウムを用いて粒界予融解が生じないと報告している文献[4]と同じ条件(薄膜作製後、 $0.83T_M$ で36ks間、大気中で焼鈍)に基づいた薄膜試片も作製し、粒界予融解温度を測定して、比較・検討した。さらに、アルミニウムに関しては双結晶材も作製し、30%引張変形を与え、銅および銀の双結晶薄膜の結果と比較する。

9.3 実験結果

9.3.1 塑性変形したアルミニウムにおける粒界予融解

純度99.99mass%アルミニウム多結晶材を98%圧延変形した後、薄膜化し、TEM内において昇温すると、870K($0.93T_M$)で粒界の三重点から粒界の予融解が生じた。粒界予融解が生じた瞬間に冷却し、室温まで徐冷後のTEM組織写真を図9-1(a)に示す。粒界予融解部の幅は約 $2\mu m$ であり、銅の場合と同様である(図6-10参照)。しかしながら、銅の場合と大きく異なり、粒界予融解の生じた部分(同図中の領域2および5)において、黒い塊のようなものが点在している。これは粒界の三重点(領域4)においても同様な傾向を示している。これはアルミニウムの再凝固した塊とみなせる。この黒い塊については次節において考察する。



(a)

(b)

図9-1 99.99mass%アルミニウムの粒界予融解

(a):98%圧延変形多結晶材($0.93T_M$)

(b):30%引張変形双結晶材($0.97T_M$)

このアルミニウム薄膜試片においては粒界予融解温度が $0.93T_m$ と融点にかなり近い。しかしながら、塑性変形したアルミニウムにおいても、やはり粒界が粒内よりも早く融解することが確認された。

アルミニウム双結晶に30%引張変形を施し、粒界部がTEM観察可能な薄膜試料を作製した後、900K($0.97T_m$)までTEM内昇温し、粒界部が予融解し始めると、冷却し、そのTEM写真を図9-1(b)に示す。圧延材(同図(a))と同様、粒界部にアルミニウムの再凝固した塊が存在している。

その他、99.99mass%アルミニウムの多結晶および双結晶材を用い実験を行ったが、 $0.9T_m$ 以下の低い温度において粒界予融解が生じることを見出すことはできなかった。このように、アルミニウムにおいては塑性変形を与えた試料においても、融点の約半分という非常に低い温度での粒界予融解は生じにくいようである。

9.3.2 塑性変形したニッケル多結晶における粒界予融解

ニッケル多結晶の98%圧延材における粒界部は、温度853K($0.49T_m$)で粒界予融解が生じた。粒界予融解の生じた粒界部およびその粒界を挟む結晶粒No. 1からNo. 3の回折パターンをそれぞれ図9-2に示す。

このように、4種類のFCC金属(Cu(第6章), Ag(第8章), AlおよびNi)について同様の塑性変形(98%圧延)を与え、粒界予融解温度を測定した結果、アルミニウム以外の純金属の粒界では融点の50~70%という非常に低い温度において粒界予融解が生じた。しかしながら、アルミニウムにおける粒界予融解温度は最も低い場合でも、融点より僅か70K程度低い約 $0.9T_m$ (840K)に留まった。

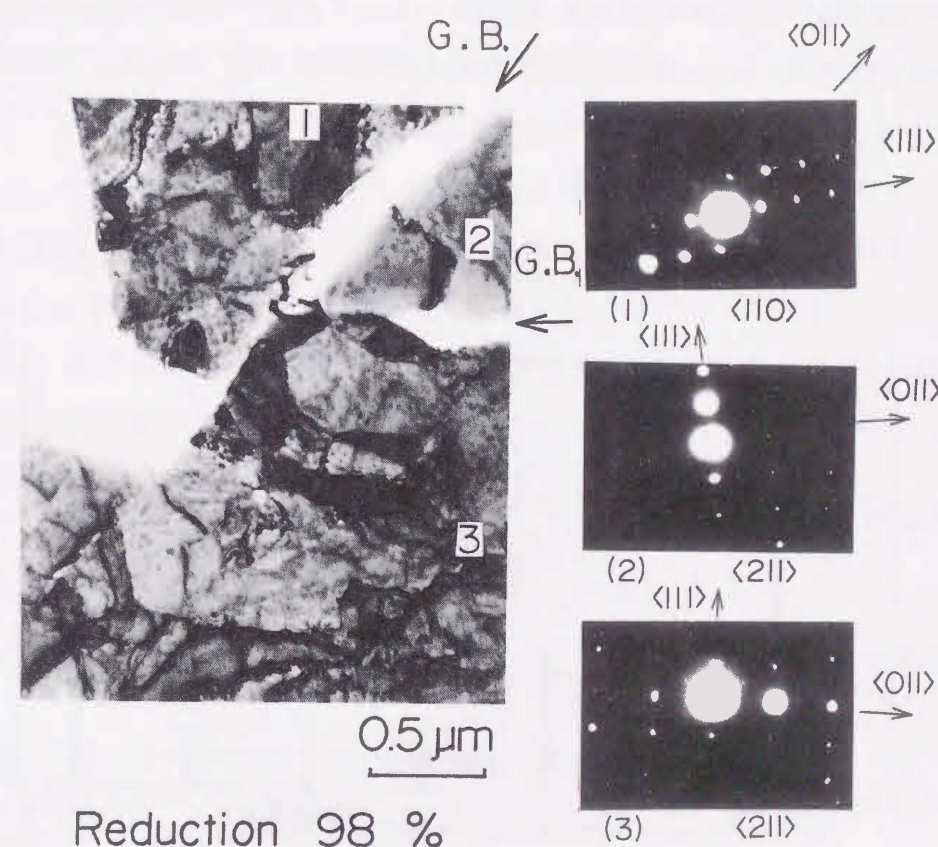


図9-2 ニッケル多結晶材の粒界予融解($0.49T_m$)の一例

9.4 考察

アルミニウムにおいて粒界予融解が生じた場合、元の粒界部分に黒い塊が残る。これは他の金属(Cu, Ag, Ni)の場合と異なる。アルミニウムの場合、鏡面仕上げされたアルミニウムにおいても大気に触れた瞬間に表面は緻密で強固な酸化膜に覆われる。その酸化膜(酸化アルミニウム: Al_2O_3)は非常に融点が高い。図9-3に4種の金属のバルク材の融点に対するそれぞれの酸化物の融点の比率を示す。アルミニウムにおける酸化膜の融点は約2300K[16]であり、アルミニウム自身に比べて、2.4倍の融点である。また、933K(アルミニウムの融点)においてさえ、引張強さが約2.4GPa[17]という高強度をもつ。さらに、 Al_2O_3 の線膨張係数は 8×10^{-6} [18]であり、アルミニウムの約1/3である。このことは、TEM内での昇温においてアルミニウム薄膜試片と Al_2O_3 膜の界面を通してアルミニウムに熱的(圧縮)応力を生じさせる。この応力は、粒界予融解温度を増加させる役割を果たすかもしれない。

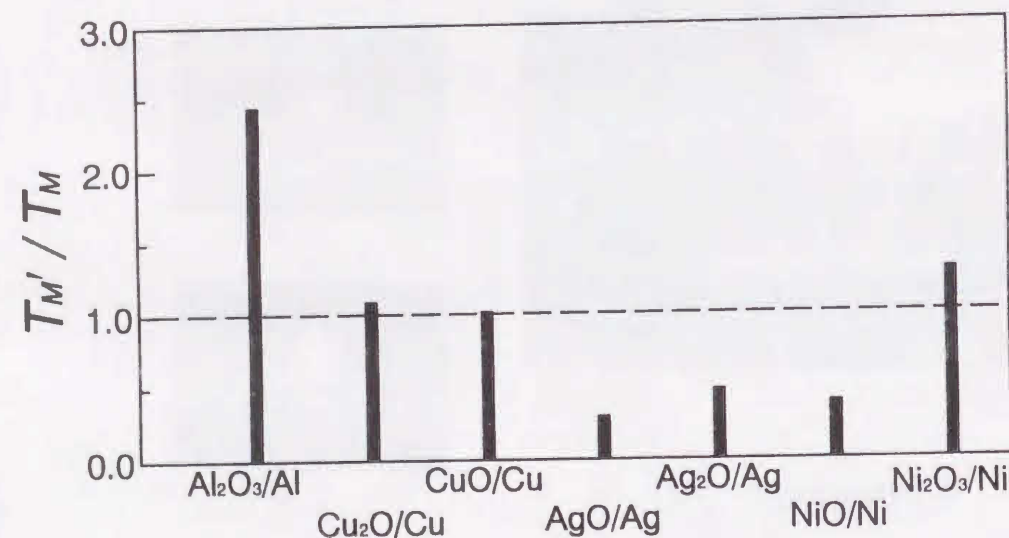


図9-3 純金属の融点に対する酸化膜の融点の比率

ここで、再び、図9-1(a)の領域3に着目すると、粒内から粒界にかけて一様に転位密度の低い結晶粒であることがわかる。そして、コントラストに注目すると粒界に近づくと一旦黒みを帯び、次に真っ白い領域になり、粒界部(領域2)では黒い塊が点在している。これはアルミニウムの薄膜試片の表面には上述のような強固で緻密な酸化膜が存在し、そのため、粒界部の予融解したアルミニウムは図6-11(b)に示したような蒸発が抑制され、冷却により再凝固したとみなせる。また、酸化膜の存在のために、結晶粒のエッジにおいて表面張力による膜厚の増加も抑制される。この状態について図9-1における領域1から3の断面の予想模式図を図9-4に示す。

これに対して、銅およびニッケルにおける酸化膜は電解研磨によって鏡面仕上げされた表面において形成しにくい。また、酸化膜の融点はそれぞれの金属のものよりも少し高い程度であるために、酸化膜が粒界予融解に及ぼす影響は少ないとみなせる。さらに、銀においては融点の半分以下の温度で酸化膜が銀と酸素に分解する。そのため、それらの酸化膜は粒界予融解の生じる温度(融点の約半分)において、すでに存在せず、粒界予融解に影響を及ぼさないとみなせる。

また、粒界の融解を $0.999T_M$ まで見い出すことができない、と報告している文献[4]と同じ条件(TEM観察可能な薄膜試片に作製後、773K($0.83T_M$)で3.6ks(10時間)大気中において焼鈍)で作製した試料を用いた結果、文献[4]の結果と同様、融点まで粒界の融解は生じなかった。また、融点において結晶粒内よりも粒

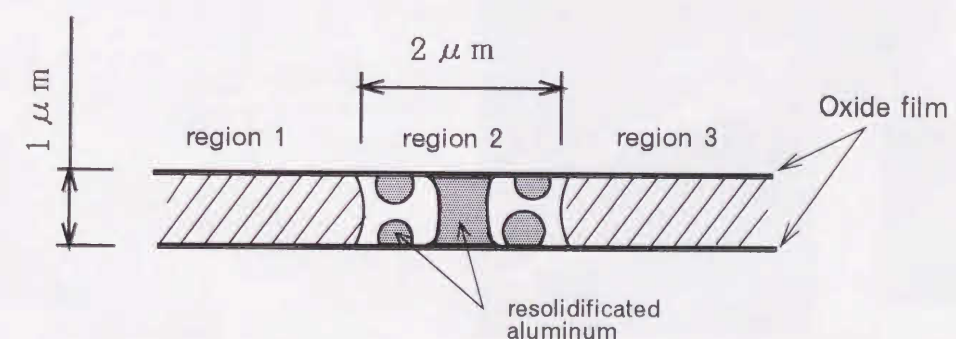


図9-4 粒界予融解が生じた後のアルミニウム薄膜予想断面図

界部がわずかに早く(測定不可能、融点直下)融解し、粒界部の融解が生じた瞬間に急冷したが、熔融域は粒内へ $10\sim 20\mu\text{m}$ にも及んだ。このように、試料の表面をしっかりと(高温・長時間で形成)した酸化膜で覆われた薄膜試片の粒界は、融点直下まで予融解しなかった。これは第6章において述べた強固な酸化膜の影響も大きく受けるが、第5章において述べたように、10時間にわたる高温での焼鈍により、粒界近傍に侵入・集積したひずみ(転位および空孔)が回復・再結晶を生じ、高密度な転位組織が存在せず、そのことが粒界近傍予融解を抑制したとみなせる。

次に、ニッケル多結晶材における結果の注目すべき点は、結晶粒No. 2と結晶粒No. 3の方位関係である。結晶粒No. 2とNo. 3の $\langle 111 \rangle$ 軸極図を図9-5に示す。この図から結晶粒No. 2とNo. 3の方位差はわずか $\pi/20\text{ rad}$ (約 9°)であることがわかる。しかしながら、GlicksmanとVold[19]によるビスマスを用いた粒界溝

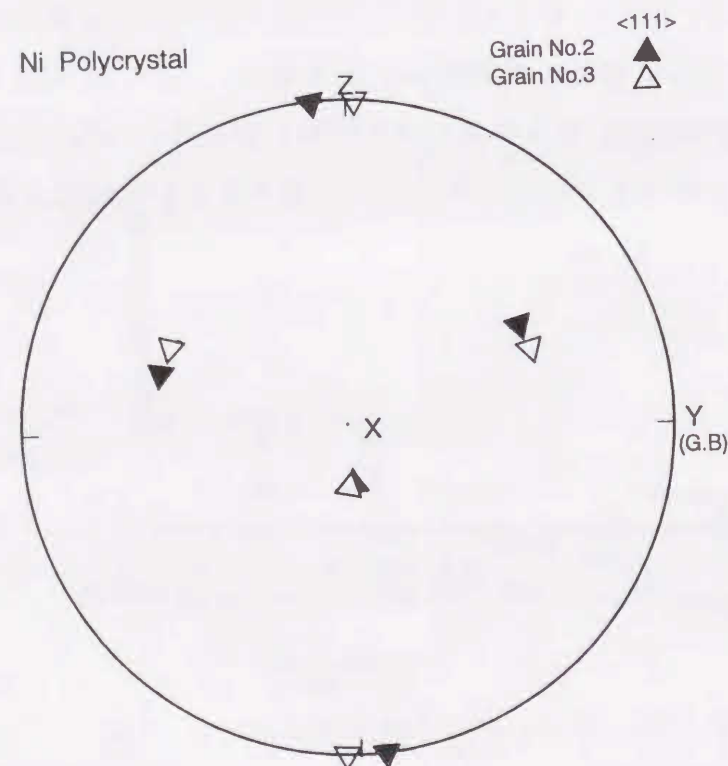


図9-5 図9-2に示す結晶粒No. 2およびNo. 3の方位関係

(GB grooving[20])法によって測定された方位差に依存する融点以下での粒界の不規則化の研究およびBroughtonとGilmer[21]によるLennard-Jonesポテンシャルを用いたシミュレーション結果では方位差が $\pi/12\text{ rad}$ (15°)以下では融点以下での固体から液体への遷移はないと報告されている。このように、文献[19]と[21]の結果に反したニッケルにおける結果(図9-2)は、本論文の粒界予融解現象において方位差に起因する以上に塑性変形によって導入された集積転位の影響(第5章において詳述)を強く受けていることを示唆する。

また、純度99.999mass%銀の多結晶材を98%圧延変形後、TEM内において図9-6に示すような階段状の粒界を観察することができた。この試片を昇温すると融点の67%である823Kで粒界に沿って一部、粒界が予融解した。そこで、粒界予融解が生じた(図9-5)粒界を挟む結晶粒No. 1およびNo. 2の方位関係を図9-7に示した。予融解が生じた粒界と生じない粒界を比べると、前者は主にY軸方向およびY軸から左へ約 $\pi/6\text{ rad}$ (30°)あるいは 70° 傾いた方向が粒界面であり、後者はZ軸およびZ軸から左へ約 35° 傾いたものである。このように隣接結

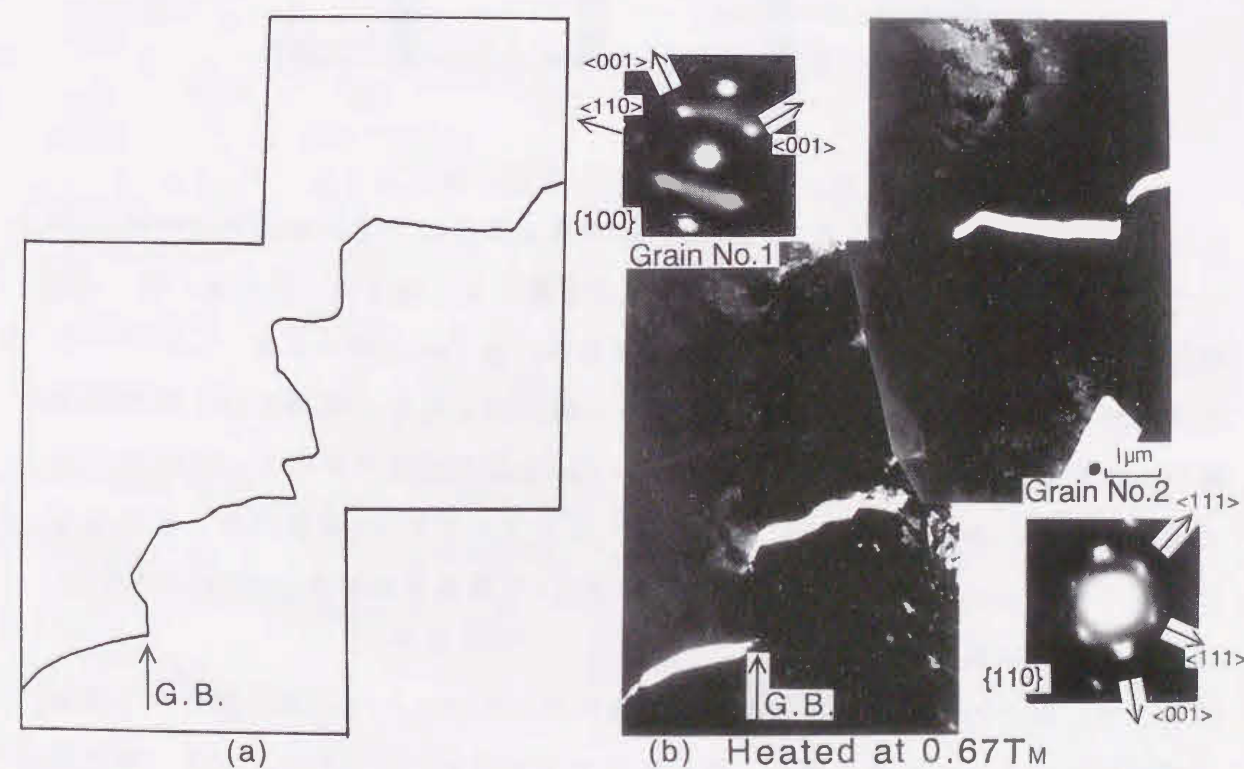


図9-6 銀多結晶における昇温前の階段状粒界の模式図(a)および昇温後(0.67 T_m)の粒界予融解したTEM写真(b)

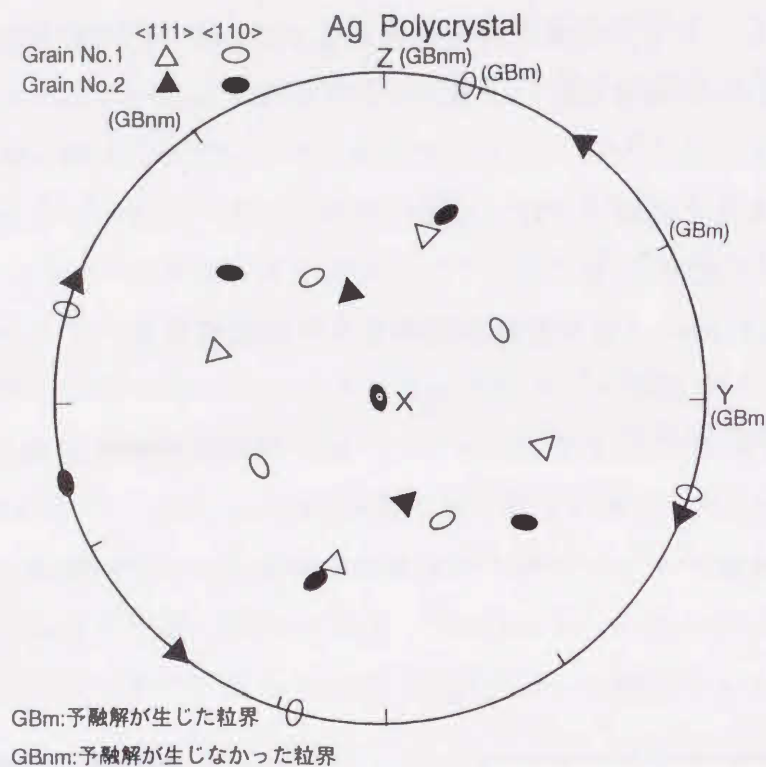


図 9-7 図 9-6 に示す結晶粒 No. 1 および No. 2 の方位関係

晶間の方位関係は同じでも粒界(面)の方位が異なると粒界予融解温度は異なるようである。塑性変形した金属薄膜における異方性には二種類考えられる。第一は、剛性率やヤング率などの結晶の弾性的な異方性。第二は、塑性変形によるひずみの異方性である。例えば、第 1.2 節において述べたように、粒界を挟んだ結晶粒間の方位差による塑性ひずみ適合性[22]-[24]や応力伝達係数[22][23]などによるもの。また、活動すべり系におけるバーガースベクトル(結晶方位と変形履歴によって決定される)の違いによる粒界へ侵入・集積する転位の相違などである。後者については第 5 章に詳述した。

そこで、前者による結晶学的な方位関係について検討してみる。剛性率は融液状態ではゼロの値をもち、液化に伴う変化を表す係数とみなせる。また、剛性率の差(異方性)が大きいということは、結晶内において液化しやすい方位(領域)が存在することを意味するかも知れないので、4 種類の金属における剛性率の異方

性($G_{\langle 111 \rangle} / G_{\langle 100 \rangle}$)およびそれぞれの金属の融点に対する最も低い粒界予融解温度の比のヒストグラフを図 9-8 に示す。アルミニウムも含めた 4 種の金属において両者間にかなりの対応性があることを示している。これは剛性率の異方性が大きい金属は融点下のより低い温度で液化が生じることを示しているのかも知れない。

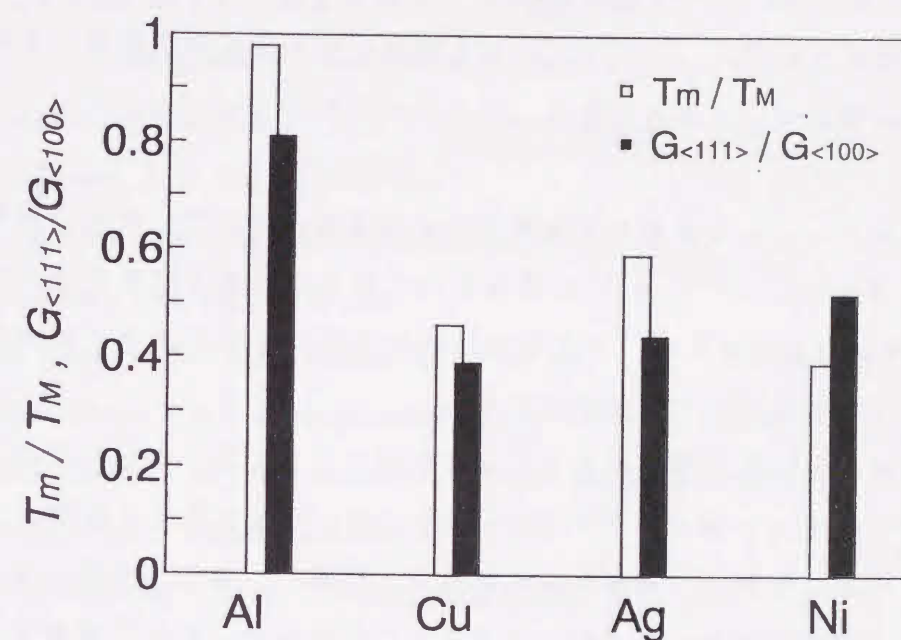


図 9-8 剛性率の異方性および融点に対する粒界予融解温度

9.5 結言

FCC純金属であるニッケル(99.98mass%)およびアルミニウム(99.99mass%)多結晶材に対して98%圧延変形を施し、それぞれの金属薄膜における粒界予融解挙動をTEM内における昇温その場観察を行って調べた。また、先の銀(99.999mass%)および銅(99.99mass%および99.9999mass%)多結晶材の結果と比較・検討した。さらに、剛性率の異方性($G_{\langle 111 \rangle} / G_{\langle 100 \rangle}$)と融点に対する粒界予融解温度の比率(T_m / T_M)の関係について調べた結果、次の結論を得た。

(1) アルミニウムも含めた4種類のFCC金属において、液化の程度を示す剛性率の異方性($G_{\langle 111 \rangle} / G_{\langle 100 \rangle}$)の値は融点に対する粒界予融解温度との比率(T_m / T_M)と良い対応性がある。すなわち、剛性率の異方性が大きい材料は粒界予融解がより低い温度で生じる可能性がある。

(2) 塑性変形した4種類のFCC金属材料において銅、銀およびニッケルの薄膜における粒界は、融点の1/2に近い非常に低い温度で粒界予融解が生じる場合がある。しかしながら、積層欠陥エネルギーが高く、緻密で強固な酸化膜が生成しやすく、剛性率の異方性が低いアルミニウムの場合、粒界予融解が生じても、その温度は融点に近い。

参考文献

- [1] 日本金属学会編：金属便覧，丸善，(1971)，1144.
- [2] J. S. Liu and R. W. Balluffi : Phil. Mag., A52(1985), 713.
- [3] S. W. Chan, J. S. Liu and R. W. Balluffi : Scripta Met., 19(1985), 1251.
- [4] T. E. Hsieh and R. W. Balluffi : Acta Met., 37(1989), 1637.
- [5] A. Seeger and G. Schöck : Acta Met., 1(1953), 519.
- [6] B. Jaoul、幸田成康監修、諸住正太郎、船久保共訳：金属の塑性、丸善，(1969)，91.
- [7] D. Lazarus : Phys. Rev., 74(1948), 1726.
- [8] S. J. Wright : Proc. Roy. Soc., 126(1930), 613.
- [9] P. Haasen : Phil. Mag., 3(1958), 384.
- [10] M. Yamamoto : Rev. Mét. (Extraits), 51bis(1954), 257.
- [11] M. H. Loretto, L. M. Clarebrough and R. L. Segall : Phil. Mag., 10(1964), 731.
- [12] M. H. Loretto, L. M. Clarebrough and R. L. Segall : Phil. Mag., 11(1965), 459.
- [13] R. Bacon and C. S. Smith : Acta Met., 4(1956), 337.
- [14] M. Mashima and G. Sachs : Z. Physik., 50(1928), 161.
- [15] J. R. Neibors and C. S. Smith : Acta Met., 2(1954), 591.
- [16] 化学大辞典 3, 共立，(1960)，892.
- [17] 新素材ハントブック編集委員：新素材ハントブック，丸善，(1988)，100.
- [18] セラミックデータブック編集委員：セラミックデータブック'83, 工業製品技術協会，(1983)，396.
- [19] M. E. Gricksman and C. L. Vold : Surf. Sci., 31(1972), 50.
- [20] W. W. Mullins and P. G. Shewmon : Acta Met., 7(1959), 163.
- [21] J. Q. Broughton and G. H. Gilmer : Phys. Rev. Lett., 56(1986), 2692.
- [22] J. D. Livingston and B. Chalmers : Acta Met., 5(1957), 322.
- [23] J. J. Hauser and B. Chalmers : Acta Met., 9(1961), 802.
- [24] 猪子富久治：軽金属学会誌，30(1980)，512.
- [25] 日本金属学会編：金属データブック，丸善，(1974)，13.

第10章 総括

第一に、金属材料の特性(機能性)向上における重要な因子である変形・再結晶挙動に対して、未だ不明瞭な点の多い再結晶粒形成機構について、積層欠陥エネルギー(SFE)が比較的低い銅およびSFEがかなり低い銀を用いて、特に、結晶粒界近傍に着目して調べた。まず、変形履歴を明らかにするため、既知方位の双結晶材に単軸引張変形を与え、塑性変形によるひずみ、特に、活動するすべり系(転位の種類および量)に着目した。さらに、同一変形試料を用いて同一変形領域でマクロからミクロな領域にわたって系統的に調べた。

第二に、理論的に賛否両論が存在する粒界の予融解現象について、塑性変形した試料を用いて、実験的に融点の約半分という非常に低い温度において生じることを見出した。この特異な挙動についての知見を得るため、種々のFCC金属について調べ、さらに、不純物、試料表面を覆う酸化膜、ひずみ(粒界への集積転位および空孔)の影響などについて調べた。

各章ごとの結論は以下の通りである。

第1章では、本研究の背景および目的を論じた。

第2章では、本研究において用いた実験および解析の方法を説明した。

第3章では、塑性変形を受けた単一の銅双結晶試料を用いて、結晶粒界近傍において優先的に形成する再結晶粒について、変形履歴を把握した単一の双結晶を用い、マクロおよびミクロの領域にわたって系統的に調べた。その結果、刃状成分の多い転位が顕著に粒界へ侵入・集積した場合、マクロ、ミクロにかかわらず、マクロにおける変形帯(ミクロにおけるセル壁)に沿ってひずみ誘起粒界移動(SIBM)機構による再結晶粒が形成することを明らかにした。また、多重すべりが生じても顕著に活動したすべり系がもたらす粒界への侵入・集積転位によって再結晶粒の形成機構が決まることを示した。

第4章では、粒界構造の影響を取り除き、異なる引張方向(活動すべり系の種類とすべり量が異なる)が粒界近傍の変形と再結晶に及ぼす影響を調べるために、単一の銅双結晶材から引張方向の異なる3種類の引張試料を取り出し、30%引張変形を施し、粒界近傍に形成する再結晶粒について調べた。その結果、初期方位

関係が同じ試料でも、引張方向が異なると変形後の両成分結晶の方位関係は変化した。また、形成した再結晶粒の形状および形成機構も異なることを示した。さらに、活動すべり系と再結晶粒の関係においては、粒界に侵入・集積する転位が刃状成分の多い転位の場合、SIBM機構により再結晶粒が形成すること、また、ある1つの{111}面上にらせん転位のネットワークが形成するような交差すべり系が2つ以上活動した場合、その{111}面の法線軸まわりに回転した方位をもつ再結晶粒が形成することを明らかにした。すなわち、再結晶粒の形状および形成機構は、初期(変形前)の方位関係と変形履歴によって決まることを示した。

第5章では、粒界構造の等しい銅双結晶において、異なる方向に30%の引張変形を与え、粒界予融解に及ぼす活動すべり系(変形履歴)の影響について調べた。その結果、初期方位関係は同じでも変形履歴が異なると粒界予融解温度は大きく異なることを示した。また、空孔が多く形成し、からみ合って、回復・再結晶が生じにくいらせん成分の多い転位が粒界へ侵入・集積した場合は、転位の再配列および再結晶の生じやすい刃状成分の多い転位が粒界に侵入・集積した場合よりも低い温度において粒界予融解が生じることを明らかにした。

第6章では、純度99.99mass%および高純度99.9999mass%多結晶銅を用いて、純度の違いによる粒界予融解挙動を調べた。また、粒界予融解現象と亜鉛を用いた昇華現象について調べ、比較・検討した。その結果、多結晶材においては粒界予融解温度にバラツキをもつ。しかしながら、純度の違いによる粒界予融解温度のバラツキに大差はない。また、酸素等の不純物による融点降下は数%と判断され、粒界予融解温度が融点の約50%まで下がる原因はその他の因子が影響し、不純物に起因するものではないことを示した。さらに、昇華と予融解現象はミクロ観察を行うと明確に異なることを明らかにした。

第7章では、粒界予融解挙動に及ぼす薄膜試料表面を覆う酸化膜の影響を調べるため、単一の引張変形した薄膜銅双結晶試料から粒界部の観察可能なTEM試片を複数作製し、それぞれに対して室温において大気中に放置し、酸化時間を変化させて酸化膜厚の異なる試料を用いて粒界予融解温度を調べた。その結果、酸化時間(膜厚)の増加にともない、粒界予融解温度は融点の1/2から融点近傍へと上昇することを示した。また、強固で融点の高い酸化膜は粒界予融解を抑制する可能性があることを明らかにした。

第8章では、酸化膜の影響のない純銀を用い、さらに、粒界構造の影響も取り除く目的で、同一双結晶から切り出した方向の異なる引張試料を作製し、変形履歴を変えて、粒界予融解現象を調べ、さらに、同一試料からバルク材での再結晶挙動についても調べた。その結果、酸化膜がない場合、粒界予融解の幅が広がりやすく、薄膜試片は表面予融解を起こす。また、銅と同様、変形履歴が異なれば粒界予融解温度は異なり、らせん転位が顕著に粒界へ侵入・集積した場合、刃状転位が顕著に侵入・集積した場合よりも低い温度で粒界予融解が生じることを示した。さらに、バルク材では積層欠陥エネルギーがかなり低いため、主に焼鈍双晶による再結晶粒が顕著に形成するが、銅双結晶と同様に、刃状成分の多い転位が侵入・集積した粒界は、SIBM機構によって再結晶粒が形成し、ある面においてらせん転位がネットワークを形成するすべり系が活動した場合、その交差面の法線軸まわりに回転した($\langle 111 \rangle$ 軸回転機構)再結晶粒が形成することを明らかにした。

第9章では、塑性変形したアルミニウムおよびニッケル(FCC金属)について粒界予融解温度を調べた。その結果、アルミニウムにおける粒界予融解は融点近傍で生じ、その他の金属(銅、銀、ニッケル)における粒界予融解温度と大きく異なった。さらに、それぞれの金属の融点に対する粒界予融解温度の比率は、剛性率の異方性の比率に類似していることを示した。

各章の結果を横断的に総括すると、以下の結論が得られる。

[1] 変形によって初期の粒界構造は変化する。そのため、同じ粒界構造をもつ双結晶においても変形履歴(粒界に侵入・集積する転位の種類と量)が異なれば、形成する再結晶粒は形状および形成機構が異なる。

[2] 粒界へ侵入・集積した刃状転位は粒界転位と合体・消滅し、粒界近傍に転位密度の低い領域を形成する。その後、昇温により粒界はセル壁(マクロにおける変形帯)を形成した結晶側へ移動し、転位密度の低い(再結晶)領域を拡大する。すなわち、ひずみ誘起粒界移動機構で再結晶領域は形成する。

[3] 粒界予融解が融点の半分という非常に低い温度において生じる主因は粒界に侵入・集積した高密度の転位(主としてらせん転位)および形成した空孔である。したがって、再結晶挙動と同様、同じ粒界構造をもつ双結晶においても変形履歴が異なれば、粒界予融解が生じる温度は異なる。

[4] 粒界へ侵入・集積する転位は、刃状転位よりらせん転位の方がより低い温度で粒界予融解が生じる。また、刃状転位の侵入・集積は粒界予融解を生じない場合がある。

以上、本研究において、金属材料の結晶粒界における変形(活動した転位の種類および量)、再結晶および粒界予融解現象に関する基礎的な知見を得ることができた。さらに、これらの基礎的な知見は、今後、耐熱材料のクリープ変形、微細粒材料における高速変形超塑性化、金属間化合物における電子線照射によるアモルファス化およびセラミックスの高温における粒界での挙動などの機構解明において重要な指針を与えるものと考えられる。

本研究に関する投稿論文

第3章

- ・ F. Inoko, T. Hama, M. Tagami and T. Yoshikawa: Colloque de Phys., C1(1990), 525-529.
- ・ 猪子富久治、吉川貴士: 日本金属学会誌、56(1992), 262-272.
- ・ F. Inoko and T. Yoshikawa: Mat. Trans., JIM, 34(1993), 334-342.

第4章

- ・ 吉川貴士、猪子富久治: 日本金属学会誌、58(1994), 596-604.

第5章

- ・ F. Inoko and T. Yoshikawa: Residual Stresses III, 2(1992), 881-886.
- ・ F. Inoko and T. Yoshikawa: Materials Science Forum, 170-172(1994), 77-82.

第6章

- ・ 猪子富久治、田上稔、吉川貴士: 日本金属学会誌、54(1990), 493-494.
- ・ F. Inoko, M. Tagami and T. Yoshikawa: Ultramicroscopy, 39(1991), 118-127.

第7章

- ・ F. Inoko, M. Tagami and T. Yoshikawa: Ultramicroscopy, 39(1991), 118-127.

第8章

- ・ 吉川貴士、猪子富久治: 日本金属学会誌、59(1995), 336-372.
- ・ 吉川貴士、猪子富久治: 日本金属学会誌、59(1995), 471-479.
- ・ T. Yoshikawa and F. Inoko: Proc. of Plasticity '95, Sakai, (1995), 321-324.

第9章

- ・ F. Inoko and T. Yoshikawa: Proc. of Second Int. Conf. on Grain Growth in Polycrystals Materials, Kita-Kyusyu, (1995), in press.
- ・ F. Inoko, T. Yoshikawa and K. Kashiara: Proc. of Plasticity '95, Sakai, (1995), 249-252.

謝 辞

本研究は、著者が徳島大学に在学中から、徳島大学大学院修了後、新居浜工業高等専門学校での奉職中にわたって遂行したものであり、遠隔地のもと指導教官である徳島大学工学部教授 猪子富久治先生の長年にわたる御厚意なご指導とご鞭撻を賜って初めて成し得たものであり、同先生に心より御礼申し上げます。

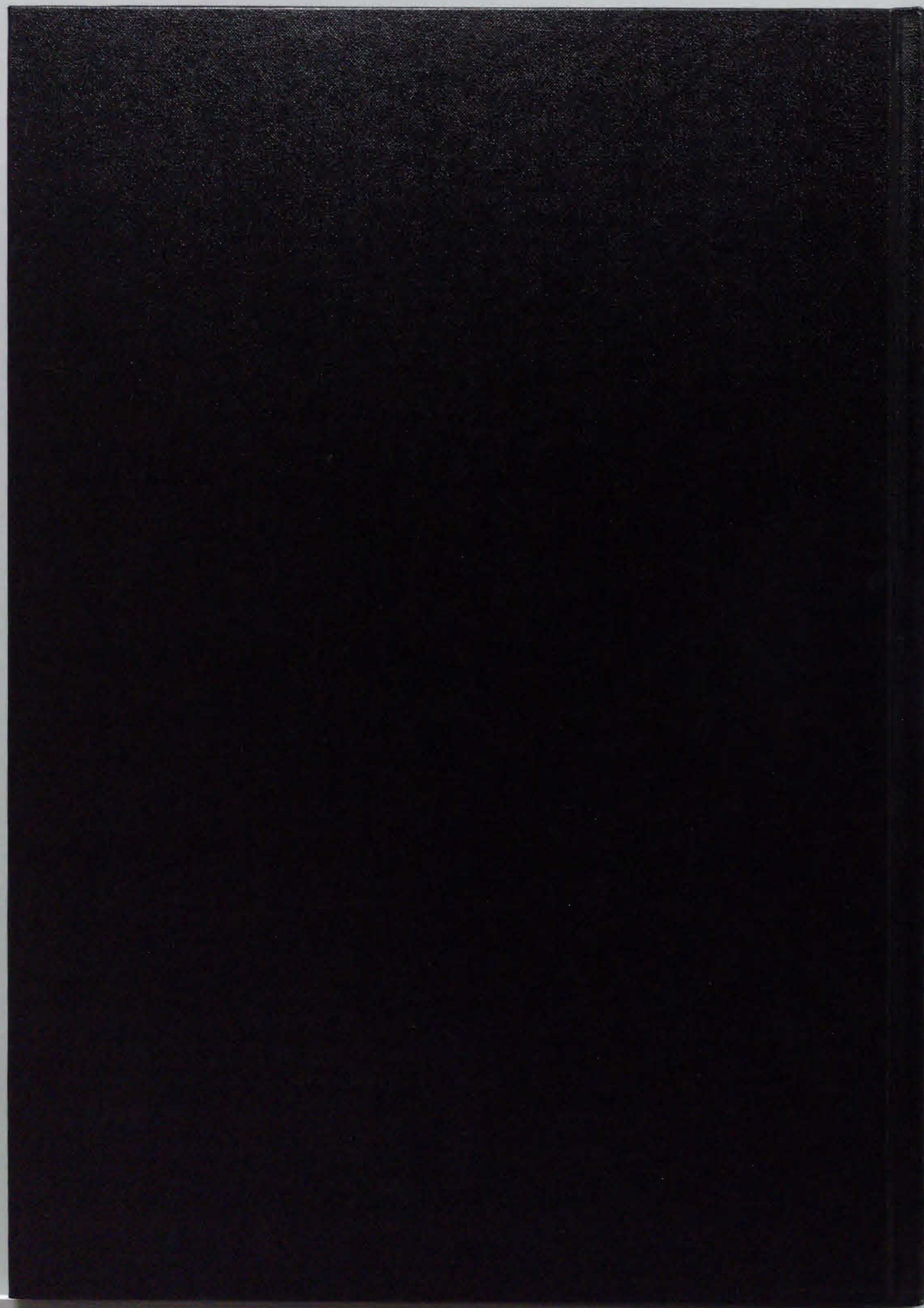
また、論文作成にあたり、有益なご助言とご教示を頂きました徳島大学工学部教授 西岡一水先生、ならびに同教授 村上理一先生に深く感謝いたします。

さらに、試料作製装置をはじめ、実験においては徳島大学工学部文部技官、浜敏雄氏および古一明良氏にご尽力頂きました。TEM・SEM・ECP測定に際し、同文部技官、田上稔氏に多大なるご指導、ご協力を頂きました。ここに、厚く感謝致します。

本研究を遂行するに際し、新居浜工業高等専門学校機械工学科教職員の方々からご支援を頂きました。特に、同助教授 刑部富夫先生には種々の便宜を計って頂きました。ここに厚く御礼申し上げます。

新日本製鐵(株)の巽宏平博士には組成分析に際し、ご協力、ご助言を頂きました。ノースウエスタン大学教授 M.M. Meshii先生に種々の貴重なご助言を賜りました。和歌山工業高等専門学校助手 檜原恵蔵氏にも再結晶に関する数々の助言を受けました。

最後に、本研究の遂行に対して家族から多大の協力を得ました。ここに、併せて感謝いたします。



様式9

論文審査の結果の要旨

報告番号	甲 工 <u>乙 工</u> 第 19 号 工 修	氏 名	吉 川 貴 士
審査委員	主 査 猪 子 富久治 副 査 西 岡 一 水 副 査 村 上 理 一		
学位論文題目	結晶粒界における変形・再結晶および予融解に関する研究		
審査結果の要旨 <p>本研究は、金属の結晶粒界に着目して、結晶粒界における変形と再結晶との関連性を明らかにすることを第一の目的とし、塑性変形した種々の面心立方金属の薄膜の結晶粒界が融点より低い温度で融ける現象（ひずみ誘起粒界予融解）を解明することを第二の目的として遂行している。</p> <p>第1章では、上記目的と従来の研究について述べている。第2章では、共通な実験方法及び解析方法について述べている。第3・4章において銅双結晶の結晶粒界における変形と再結晶粒の形成との関連が活動すべり系と結晶粒方位との関係で述べられており、粒界にらせん転位が集積するときは<111>軸回転機構による再結晶粒がまた刃状転位が集積するときはひずみ誘起粒界移動による再結晶領域が形成されることを示している。第4章では、変形前の粒界構造が同じでも集積する転位が変化すれば再結晶粒の形成機構が異なることを示している。第5章では、変形前の粒界構造が同じでも集積する転位が変化すれば粒界の予融解温度が異なること、すなわちらせん転位が集積する粒界は融点〔K〕の約半分の温度で融解し、刃状転位が集積するときは回復・再結晶が起こり易く、融点よりの温度で予融解するかしない場合もあることを述べている。第6章では、99.99質量%程度では、不純物は予融解温度に影響しないこと、また、融解と昇華の違いについても示している。第7章では、薄膜の酸化膜の膜厚が厚いほど予融解温度が上昇することを示している。第8章では、酸化膜の無い塑性変形した銀双結晶を用いて、粒界予融解が生じ易いこと、表面予融解も盛んに生じることを述べている。第9章では、アルミニウム及びニッケルの粒界予融解について調べ、アルミニウムのみが融点直下の高い温度でしか予融解できないことを述べている。第10章では、上記の結果を総括し、これらの成果が、高温変形や超塑性の変形機構の解明に役立つことを述べている。</p> <p>以上本研究は、結晶粒界における塑性変形・再結晶及び予融解の関連性を面心立方金属の双結晶などを用いて基礎的実験解析を行ったものであり論文は博士（工学）の学位授与に値するものと判定する。</p>			